

SÉRIE A, N° 415

N° D'ORDRE :

439

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M^{me} HUGUES FREY

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACIDE MOLYBDIQUE
ET DES COMPLEXES ORGANO-MOLYBDIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1941** devant la Commission d'examen.

M ^{me} RAMART-LUCAS....	<i>Président.</i>
MM. MARCEL GUICHARD..	} <i>Examineurs.</i>
AUDUBERT.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1941

SÉRIE A, N° 415

N° D'ORDRE :

439

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M^{me} HUGUES FREY

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACIDE MOLYBDIQUE
ET DES COMPLEXES ORGANO-MOLYBDIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1941 devant la Commission d'examen.

M ^{me} RAMART-LUCAS....	} <i>Président.</i>
MM. MARCEL GUICHARD..	
AUDUBERT.....	

Examineurs

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1941

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.
DANGEARD.
LESPIEAU.

VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.
G. BERTRAND
Ch. FABRY
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.

DUBOSQ.
BOHN.
RABAUD.
CAULLERY.
J. PERRIN.
CARTAN.

PROFESSEURS

Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	VILLEY.....	Mécanique physique et ex- périmentale.
Charles PÉREZ. ..	† Zoologie.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
M. GUICHARD.....	† Analyse et mesures chi- miques.	GARNIER.....	† Application de l'analyse à la géométrie.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transforma- tions.	PÉRÈS.....	Mécan. théor. des fluides.
L. BLARINGHEM ..	† Botanique.	HACKSPILL.....	† Chimie minérale.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
A. DENJOY.....	† Géométrie supérieure.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT.....	† Physique théorique et phy- sique céleste.	H. GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Ra- dioactivité.	DUPONT.....	† Théories chimiques.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	LANQUINE.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	VALIRON ..	Mathématiques générales.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
M. JAVILLIER.....	† Chimie biologique.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.)
Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	VAVON.....	Chimie organique.
P. PASCAL.....	† Chimie générale.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique
M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Cal- cul intégral.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
E. ESCLANGON....	† Astronomie.	AUBEL.....	Chimie biologique.
M ^{me} RAMANT-LUCAS	† Chimie organique.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
H. BÉGHIN.....	† Mécanique phys. et exp.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Ra- dioactivité.
FOCH.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.)	CABANNES.....	Enseignement de Physique.
De BROGLIE.....	† Théories physiques.	GRASSÉ.....	Biologie. Évolution des êtres organisés.
CHRÉTIEN.....	Otique appliquée.	PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.
		CHAUDRON.....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MON TRÈS REGRETTÉ MAÎTRE
LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN
Membre de l'Institut

En témoignage de ma profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MADAME P. RAMART-LUCAS

Professeur à la Sorbonne

Hommage très affectueux et reconnaissant.

A MONSIEUR JEAN PERRIN

Membre de l'Institut

En témoignage de ma respectueuse gratitude.

Ce travail a été effectué à l'Institut de Biologie Physico-Chimique dans le laboratoire de mon maître regretté, le Professeur Georges Urbain. Il m'a suggéré ce travail et n'a jamais cessé de me prodiguer les conseils et les encouragements qui m'ont permis de poursuivre cette étude. J'adresse à sa mémoire l'hommage de ma très vive reconnaissance.

Je tiens aussi à témoigner ma sincère gratitude à M. Paul Lebeau et à M. Pierre Girard, directeurs de l'Institut de Biologie Physico-Chimique, qui ont suivi de près mes travaux, et ont mis à ma disposition les moyens nécessaires pour les achever.

Je suis heureuse d'exprimer ma profonde reconnaissance à M. le Professeur V. Auger qui, par sa haute culture scientifique et la précision si rigoureuse de son esprit, a été pour moi un guide des plus sûrs ; à M. le Professeur Paul Job dont les critiques judicieuses et les conseils éclairés m'ont été si précieux dans la partie physico-chimique de mes recherches.

C'est grâce à eux qu'a pu être menée à bien cette étude.

Mes remerciements vont également à tous mes camarades de laboratoire et en particulier à Mlles M. Quintin et Y. Garreau et à MM. P. Urbain, J. Parrod, G. Champetier, A. Berton, R. Charbonnière, pour l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de ce travail.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACIDE MOLYBDIQUE ET DES COMPLEXES ORGANOMOLYBDIQUES

Par Mme HUGUES FREY

INTRODUCTION

Les premières recherches que j'ai entreprises sur l'acide molybdique et les dérivés qu'il forme avec les sucres avaient pour but d'interpréter certains résultats mentionnés dans une note de P. Thomas et Mlle Kalman (1).

Après avoir rappelé les travaux de D. Gernez (2) relatifs à l'action qu'exercent les molybdates sur la mannite, ces auteurs montraient que l'addition d'un sucre à la solution faiblement acide d'un molybdate alcalin en augmente l'acidité, tandis que si le milieu est alcalin, la réaction alcaline est renforcée.

Ils ont étudié de cette manière la mannite, le fructose, le xylose et le galactose, et ils ont constaté que, pour les différents sucres mis en œuvre, les variations du pH changent de signe, après avoir passé par un même point d'inflexion.

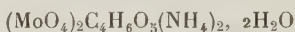
Les auteurs se bornent à estimer qu'il y a là un fait nouveau qui ne trouve pas son explication dans l'hypothèse facile d'une formation d'esters molybdiques.

Si, comme le pensaient P. Thomas et Mlle Kalman, ce ne

sont pas là des esters molybdiques, il pourrait s'agir de complexes. On sait en effet que l'acide molybdique forme aisément des complexes avec un grand nombre de corps organiques.

L'existence de complexes organo-molybdiques a été mise hors de doute par diverses mesures physico-chimiques, mais peu d'entre eux ont pu être isolés (3).

Les recherches très importantes de E. Darmois (4) relatives à l'action des molybdates sur le pouvoir rotatoire de l'acide malique aboutissent à admettre non seulement l'existence de deux types différents de composés molybdo-maliques, mais encore à en isoler deux : l'un, plus riche en MoO_3 *dextrogyre* à fort pouvoir rotatoire, le dimolybdomalate d'ammonium auquel il attribue la formule :



et l'autre lévogyre, le molybdodimalate d'ammonium de la forme :



A. Honnelaitre (5) confirme les résultats de E. Darmois et les complète par l'étude des variations du pouvoir rotatoire et du pH de divers mélanges d'acides molybdique et malique en fonction de la concentration.

En ce qui concerne la mannite qui, d'après les expériences de P. Thomas et de Mlle Kalman, a un comportement particulier, il y a bien longtemps déjà que D. Gernez (2) avait indiqué les modifications considérables de pouvoir rotatoire qu'elle subit en présence d'acide molybdique ou de molybdates. Ces expériences bien connues ont été reprises depuis par divers auteurs, en particulier par G. Tanret (6) et plus récemment par A. Honnelaitre (5).

En 1921, G. Tanret (6) observe à son tour que le paramolybdate d'ammonium modifie plus ou moins le pouvoir rotatoire d'un certain nombre de sucres qui n'avaient pas été examinés de ce point de vue.

Il estime que ces caractères ainsi que les variations du titre acidimétrique du molybdate en présence de sucres, sont l'indice probable de la formation de complexes organomolybdiques.

Il étudie ensuite plus spécialement l'influence du molybdate d'ammonium sur le pouvoir rotatoire de la mannite.

Une solution contenant 15 g. de mannite et 30 g. de paramolybdate d'ammonium pour 200 cm³ d'eau laisse déposer de fines aiguilles qui, d'après les analyses de G. Tanret, seraient composées de 13 molécules de MoO₃, pour 7 molécules de NH₃ et 7 molécules (C₆H₁₄O₆) avec élimination de 6 molécules d'eau et contiendraient d'autre part 3 molécules d'eau de cristallisation.

Il s'agirait là d'un ester molybdique de la mannite puisque l'auteur admet que la combinaison se fait avec élimination d'eau.

Ces recherches de G. Tanret semblaient ne plus laisser de doute sur l'existence du complexe mannito-dimolybdique auquel D. Gernez avait fait appel, à titre d'hypothèse, pour interpréter les phénomènes remarquables qu'il avait observés au cours de l'étude polarimétrique de solutions de mannite en présence des molybdates.

Le problème de la composition du complexe paraissait lui-même résolu dans le sens d'un ester de l'acide paramolybdique.

En 1924, A. Honnelaître a repris l'étude polarimétrique des solutions de mannite en présence d'acide molybdique.

Il remarque d'abord que si les variations de pouvoir rotatoire observées par D. Gernez par addition de paramolybdate alcalin sont exprimées en fonction des quantités d'anhydride molybdique, les courbes présentent une cassure nette correspondant à 1 mol. 99 MoO₃ pour une molécule de mannite, alors que cette même cassure se présente pour $\frac{6,8}{12}$ équivalent de paramolybdate, et il remarque ensuite que les résultats de G. Tanret confirment ceux de D. Gernez.

Dans ces conditions le complexe mannito-dimolybdique en solution devrait comprendre 2MoO_3 pour 1 molécule de mannite, alors que le corps isolé par G. Tanret contient d'après les analyses, 13MoO_3 pour $7\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$.

Mais d'après A. Honnelaitre le complexe auquel correspond ce rapport est un acide dont la neutralisation par l'ammoniaque doit conduire au sel de G. Tanret, auquel correspond le rapport $\frac{2\text{MoO}_3}{\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6}$ au lieu de $13\text{MoO}_3 \cdot 7\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$.

A. Honnelaitre étudie ensuite la neutralisation par l'ammoniaque des solutions contenant l'anhydride molybdique et la mannite dans cette proportion, et il trouve comme d'ailleurs G. Tanret, que le sel neutre en solution doit contenir les mêmes proportions moléculaires de mannite et d'ammoniaque; d'après lui la composition du sel complexe serait très voisine de $2\text{MoO}_3, \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6, \text{NH}_3$.

En définitive, les mesures physico-chimiques très précises de A. Honnelaitre et les résultats analytiques de G. Tanret ne coïncident pas.

De nouvelles recherches sont nécessaires et ne peuvent aboutir que si l'on parvient à isoler quelques complexes différents de celui de G. Tanret.

Tel était l'état de la question lorsque je l'ai abordée par la méthode conductimétrique. Mes résultats, comme on le verra plus loin, ont confirmé ceux de A. Honnelaitre.

Ayant, d'autre part, étudié par la même méthode les solutions d'acide molybdique exemptes de mannite, j'ai été très frappée du fait que les courbes obtenues non seulement ont la même allure que dans le cas des solutions renfermant de la mannite, mais présentent encore comme celles-ci, deux points singuliers correspondant aux mêmes abscisses. Dès lors, il n'était pas douteux que la constitution du complexe mannito-molybdique devait dériver directement de celle de l'acide molybdique lui-même.

Si donc le complexe mannito-molybdique était un dérivé

de l'acide dimolybdique, l'acide molybdique lui-même, devait, tout au moins en solution diluée, être à l'état dimolybdique $[\text{Mo}_2\text{O}_7]\text{H}_2$.

Or, la littérature ne mentionnait rien de semblable. Sur la constitution de l'acide molybdique dissous, bien des hypothèses ont été émises. Les divers auteurs qui se sont proposés de résoudre le problème sont d'accord pour attribuer à l'acide molybdique un certain degré de polymérisation. Mais leurs opinions diffèrent quant à la valeur de ce degré.

En 1926, A. Travers et L. Malaprade (7), dans leurs travaux importants sur l'acide molybdique et les molybdates concluent : « Nous n'avons pu éclaircir complètement l'état de MoO_3 dans les solutions de cet anhydride ou de ses hydrates ».

Ce que l'on peut dire de plus certain à ce sujet, après avoir compulsé la littérature, c'est qu'il ne s'y trouve pas dans la solution à l'état simple représentée par la formule MoO_4H_2 et que l'existence d'un acide simple, en solution aqueuse, est une hypothèse que n'étaye aucun fait.

CHAPITRE PREMIER

CONSTITUTION DE L'ACIDE MOLYBDIQUE EN SOLUTION AQUEUSE DILUÉE

A. — APERÇU HISTORIQUE

Des hypothèses nombreuses ont été faites au sujet de la constitution de l'acide molybdique en solution. On trouve une bibliographie relativement complète de cette question dans l'édition de 1935 du *Traité de chimie minérale* de Gmelin-Kraut (8). Le rédacteur de l'article estime, non sans raison, que la question n'est pas complètement élucidée.

Il indique, par exemple, qu'en 1903, A. Rosenheim et A. Bertheim (9) ont admis comme vraisemblable pour l'acide molybdique dissous la formule $\text{Mo}_8\text{O}_{25}\text{H}_2$ car, l'addition de sulfate ou de nitrate d'ammonium à la solution donne un précipité bien cristallisé d'octomolybdate d'ammonium $\text{Mo}_8\text{O}_{25}(\text{NH}_4)_2$.

D'autre part A. Rosenheim a fait des mesures cryoscopiques sur des solutions de MoO_3 dans l'eau et a trouvé un abaissement du point de congélation de $0^{\circ}076$ pour une solution de 2 g. 364 de MoO_3 dans 100 cm^3 et $0^{\circ}130$ pour la solution contenant 4 g. 287 de MoO_3 dans 100 cm^3 .

Ces deux déterminations donnent comme poids moléculaire de l'acide molybdique les valeurs 576 et 610 dont la moyenne 593 correspond exactement à l'acide tétramolybdique $4\text{MoO}_3\text{H}_2\text{O}$.

Bien qu'il s'agisse là d'un acide relativement fort, aucun compte n'a été tenu de l'ionisation. Or, la valeur 593 est de

l'ordre de grandeur de celle que A. Sabanajeff (10) a attribuée à l'acide molybdique colloïdal de Graham (11) obtenu par double décomposition du molybdate de baryum par l'acide sulfurique.

Il faudrait donc admettre que, dans les expériences de A. Rosenheim, l'ionisation a fortement compensé le faible effet cryoscopique qui serait dû à des molécules plus condensées que ne l'est l'acide tétramolybdique, — l'acide octomolybdique — par exemple.

On ne peut qu'approuver A. Travers et L. Malaprade (12) lorsqu'ils remarquent que « les abaissements cryoscopiques sont trop faibles pour qu'on puisse déduire avec sécurité par le calcul, à partir de cette valeur, d'une part, et du pH de la solution, d'autre part, le degré de polymérisation (en admettant que toutes les molécules simples $4MoO_3H_2O$ soient ionisées totalement) » et qu'« il paraît impossible d'avoir des solutions plus concentrées que celles de A. Rosenheim ; l'acide colloïdal de Graham, qu'on peut obtenir à concentration plus élevée, ne semble pas pouvoir être utilisé, en raison de l'incertitude de sa constitution ».

Il est clair que les mesures cryoscopiques n'ont pas là grand sens à cause de la tendance qu'a l'acide molybdique à former des solutions colloïdales.

L. Wöhler (13) a montré en effet que de telles solutions présentent généralement l'effet Tyndall et il a admis que dans ces solutions l'acide molybdique se présente comme un semi-colloïde (Halb-Kolloid).

Sans approfondir ici le sens du terme semi-colloïde on peut vraisemblablement exprimer la même idée en disant que dans les solutions d'acide molybdique se trouvent d'une part des molécules molybdiques en solution vraie et d'autre part des micelles colloïdales (14).

Tous les hydrates de l'acide molybdique sont très peu solubles dans l'eau à froid. Leur solubilité croît avec la température, mais si l'on chauffe trop ou trop longtemps

on obtient des solutions opalescentes nettement colloïdales.

Les solutions diluées d'acide molybdique que j'ai examinées à cet égard présentent l'effet Tyndall. A concentration égale elles présentent d'autant moins cet effet qu'elles ont été préparées à plus basse température ($t^0 \leq 40^0$ C.).

A. Rosenheim et A. Bertheim (9) ayant constaté, d'autre part, que les conductibilités de leurs solutions de monohydrate MoO_4H_2 et de dihydrate jaune $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ne se comportaient pas de la même manière, expliquaient ce fait, d'ailleurs incertain, en supposant que les molécules $\text{Mo}_8\text{O}_{25}\text{H}_2$ sont accompagnées de molécules plus petites, vraisemblablement MoO_4H_2 . D'après ces auteurs, les transformations des divers hydrates l'un dans l'autre en solution aqueuse seraient dues à des phénomènes de polymérisation.

A. Travers et L. Malaprade en 1926 (12) admettent eux aussi « qu'il existe dans la solution deux espèces de molécules, les unes incolores, peu oxydantes, les autres jaune pâle, nettement oxydantes vis-à-vis du ferrocyanure de potassium. Les premières donnent une coloration intense avec ce réactif, due à un produit d'addition entre l'acide ferrocyanhydrique et l'acide molybdique ».

Ces auteurs émettent l'hypothèse : « qu'il y a en solution des molécules associées $(4\text{MoO}_3\text{H}_2\text{O})_n$ en équilibre avec des molécules simples partiellement ionisées :



L'effet des molécules associées peut contre-balancer celui des molécules ionisées et expliquer la concordance remarquable de la valeur trouvée par A. Rosenheim avec la formule $4\text{MoO}_3\text{H}_2\text{O}$ » et « la différence des colorations est peut-être liée à la polymérisation de certaines d'entre elles ».

V. Auger (15) a constaté que les solutions jaunes, telles que les préparent ces auteurs, présentent toutes les réactions de l'acide silico-molybdique possédant cette coloration.

Il a même pu isoler, suivant le procédé dû à E. Drechsel, l'acide silico molybdique qui prend naissance dans ces

liqueurs à la faveur d'une attaque des vases de verre par l'acide molybdique à chaud.

Par ailleurs A. Travers et L. Malaprade (12) ont suivi au potentiomètre la neutralisation progressive d'une solution de l'hydrate jaune $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ils ont ainsi tracé deux courbes, l'une relative à la neutralisation par l'ammoniaque, l'autre à la neutralisation par la potasse.

Ces deux courbes ont la même allure que celle qu'avait tracée A. Honnelaitre (5) une année auparavant.

Elles présentent deux points d'inflexion : le premier correspond au quart de la neutralisation totale, le second, plus accusé, à la formation du molybdate normal MoO_4M_2 .

Par analogie avec ce qu'ils ont observé dans le cas des acides phosphorique et arsénique, les auteurs jugent qu'il est admissible que le premier de ces points corresponde à la neutralisation de la première fonction d'un acide dimolybdique tétracide $(\text{MoO}_4\text{H}_2)_2$, fonction nettement plus forte que les trois autres. Mais ils préfèrent supposer « que la solution renferme non pas des molécules d'acide MoO_4H_2 analogue à SO_4H_2 , mais des molécules d'un acide condensé $4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dérivant d'un anion complexe $(4\text{MoO}_3\text{O})^{--}$, l'ion tétramolybdique ».

Il est clair que les deux hypothèses sont équivalentes. Ce qui est strictement du domaine des faits, c'est que la solution renferme un acide molybdique qui, pour 2MoO_3 , admet un palier de neutralisation pour une seule molécule d'alcali.

Il revient évidemment au même de dire que la solution renferme un acide molybdique qui, pour 4MoO_3 , admet un point d'inflexion pour 2 molécules d'alcali.

Dans le premier cas il pourra s'agir d'un dimolybdate acide $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H})\text{Na}$ et dans le second d'un tétramolybdate neutre $\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{Na}_2$.

Il importait de choisir entre ces deux hypothèses. A. Travers et Malaprade ont préféré celle de la formation de tétramolybdate neutre $\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{Na}_2$, non parce que les mesures

cryoscopiques l'appuyaient, puisqu'ils en ont montré le peu de valeur, mais plutôt parce que, comme ils le font entendre au début de leur mémoire, ils ont trouvé que cette hypothèse apporte en ce qui concerne l'acide molybdique et les molybdates « un peu de simplification dans ce sujet assez touffu ». Ainsi le problème de l'association des molécules d'acide molybdique en solution diluée pourrait être résolu de deux manières. Il s'agissait de choisir entre elles, non plus en se laissant guider par des considérations de simplicité, mais en s'appuyant sur des faits positifs susceptibles d'éliminer l'une des deux hypothèses.

J'ai donc entrepris une série de mesures physico-chimiques sur les solutions étendues d'acide molybdique en employant les trois groupes de méthodes suivants : conductimétrique, spectrale et potentiométrique dont je vais successivement indiquer les résultats.

B. — ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA NEUTRALISATION DE L'ACIDE MOLYBDIQUE

1^o *Méthode conductimétrique.*

Le dihydrate d'acide molybdique $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ préparé par la méthode de V. Auger (15) est le seul hydrate d'acide molybdique bien défini qui se prête à des recherches physico-chimiques à cause de sa plus grande solubilité dans l'eau (1 mol. de $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 20 litres d'eau).

Qu'il s'agisse d'acide molybdique ou des complexes que forme cet acide avec la mannite, les diagrammes de conductibilité (fig. 1) en fonction de la neutralisation par la soude N présentent deux points singuliers dont le premier, particulièrement net, correspond à deux molécules d'acide molybdique MoO_3 pour une molécule de NaOH , et le second à une molécule d'acide molybdique pour deux molécules de NaOH .

J'ai (16) tracé ces courbes à partir de solutions contenant

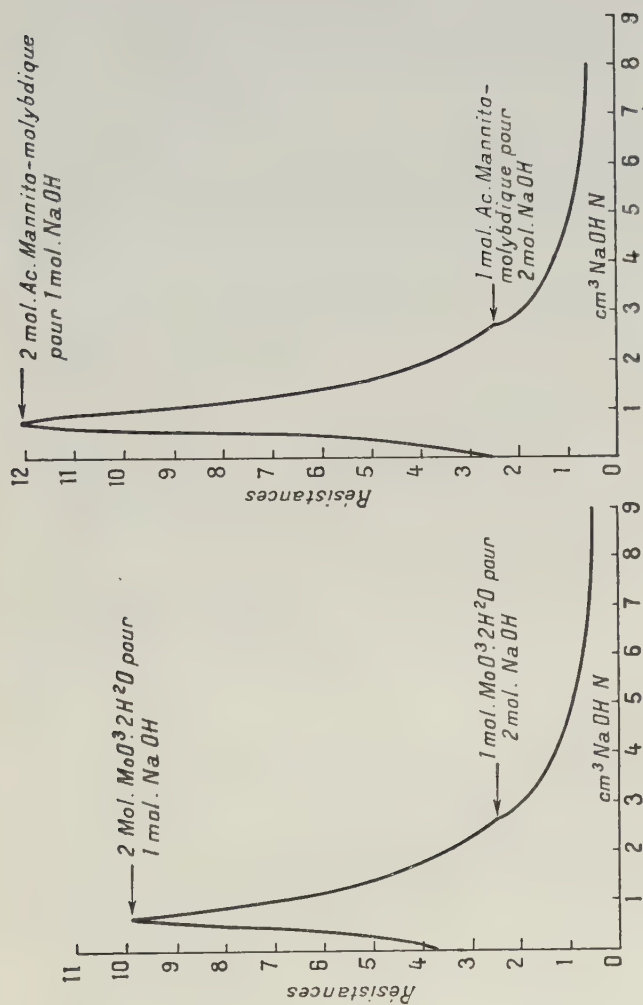


Fig. 1

Neutralisation de l'acide molybdique
par la soude.

Neutralisation de l'acide molybdique
par la soude.

une molécule-gramme de dihydrate de $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 40 litres d'eau, soit 3,6 g./litre en MoO_3 et qui ont un pH initial de 1,9. Il s'agit donc d'un acide dont la force est comparable à celle de l'acide chlorhydrique. D'autre part la première branche de la courbe est sensiblement linéaire. Il n'y a donc suivant cette branche ni hydrolyse du sel formé, ni changement dans le degré de polymérisation de l'anion molybdique. Nous verrons que ce dernier résultat est corroboré par les données spectrales.

Le changement de direction de la courbe de conductibilité se traduit pratiquement par un point anguleux. Si le sel formé était le siège d'une hydrolyse dont le pH , alors de 3,8, dépendrait, on devrait obtenir, en resserrant les mesures, non un point anguleux, mais une partie arrondie dont la courbure serait observable.

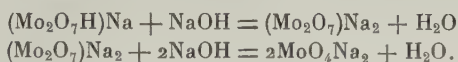
La position du premier point singulier conduit à supposer, soit l'existence d'un ion tétramolybdique $(3\text{MoO}_3\text{MoO}_4)^{--}$ soit celle d'un ion dimolybdique $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H})^-$.

Dans ce dernier cas la solution d'acide molybdique renfermerait un acide dimolybdique qu'il conviendrait de formuler $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$; à l'un des ions $(\text{H})^+$ correspondrait une fonction « acide fort » ($\text{pH} = 1,9$), à l'autre une fonction « acide faible » ($\text{pH} = 3,8$).

L'ion $(\text{H})^+$ à fonction acide forte serait entièrement libre, et l'ion $(\text{H})^+$ à fonction « acide faible » serait à peu près totalement lié au radical $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{--}$ ce qui correspondrait à la formule ionique $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H})-\text{H}^+$.

Donc au point singulier de la courbe il se forme en solution de $\text{pH} = 3,8$ soit un tétramolybdate de sodium $(\text{MoO}_3\text{MoO}_4)\text{Na}_2$ soit un dimolybdate acide $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H})\text{Na}$. Or le $\text{pH} = 3,8$ montre qu'il y a des ions $(\text{H})^+$ libres qui ne peuvent guère provenir que d'un anion tel que $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H})^-$ dans lequel ils seraient particulièrement dissimulés. La seconde branche de la courbe, nettement curviligne, révèle l'existence d'équilibres, elle s'arrête à la formation complète du molybdate normal MoO_4Na_2 .

D'après notre hypothèse, on peut admettre que, suivant cette branche de courbe, se superposent dans les solutions diluées les réactions suivantes :



Comme $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H})\text{Na}$ ne saurait être qu'un acide très faible le dimolybdate neutre de sodium formé $(\text{Mo}_2\text{O}_7)\text{Na}_2$ doit être le siège d'une hydrolyse profonde. Il est, d'autre part, transformé partiellement en molybdate neutre. Par ailleurs les spectres d'absorption ultra-violets ne permettent guère de douter que les dimolybdates neutres prennent naissance avant la transformation en molybdate neutre, terme ultime de l'action des alcalis sur l'acide molybdique. Il faut noter que les mesures ont été réalisées avec des solutions d'acide molybdique parfaitement claires à la lumière du jour, mais présentant cependant nettement l'effet Tyndall. Cet effet s'atténue à mesure que la neutralisation se poursuit.

Au premier point singulier de la courbe conductimétrique l'effet Tyndall ne diffère pas sensiblement de celui que donnent les solutions de soude de même concentration qui, ayant été au contact de verre, contiennent de la silice colloïdale. La présence de silice se traduit d'ailleurs à partir de ce point par une coloration jaune pâle due à la formation d'une petite quantité de complexe silico-molybdique, qu'une proportion plus forte d'alcali décompose ensuite.

L'attaque du verre par la soude, qui sert de réactif au cours des neutralisations, est responsable de la présence de cette impureté. En effet, les solutions normales de soude conservées longtemps en flacons de verre donnent aux solutions d'acide molybdique une coloration jaune très nette et aux solutions fraîches une coloration très faible. Des solutions de même concentration en acide molybdique et soude ont été préparées en dissolvant des produits provenant de la réaction à haute température en creuset de platine de l'anhydride

molybdique sur le carbonate de sodium, elles ne présentaient aucune coloration jaune.

Enfin l'acide silico-molybdique a pu être isolé dans les solutions jaunes au moyen de l'éther, suivant le procédé décrit par E. Drechsel. Il était nécessaire d'insister sur cette cause d'erreur qui, ainsi que nous l'avons vu précédemment, a conduit A. Travers et L. Malaprade (12) à distinguer deux variétés d'acide molybdique dissous et qui a paralysé pendant plusieurs mois mes recherches.

2° Méthode spectrale.

Spectres d'absorption ultra-violets du système $\text{MoO}_3 - \text{NaOH}$ en solution diluée.

Il s'agit des spectres d'absorption ultra-violets (4 000-2 500 Å) que j'ai (17) étudiés dans des solutions aqueuses préparées à partir du dihydrate jaune $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ayant même concentration en radical absorbant MoO_3 (3,6 g./litre

Arc au Hg

2536 Å -

2652 —

3341 —

3650 —

4358 —

— 2536 Å

— 2652

— 3344

— 3650

— 4358

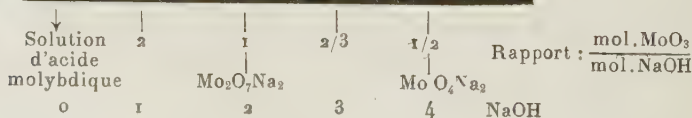


Fig. 2.

en MoO_3) et une concentration en NaOH croissante (NaOH n'absorbe pas pratiquement l'ultra-violet considéré).

De l'examen des spectres obtenus, il ressort clairement que la constitution des solutions change peu tant que la composition du sel dissous ne se rapproche pas sensiblement de celle du molybdate normal MoO_4Na_2 .

La courbe (fig. 2) représente les variations de la longueur d'onde de la tête de bande en fonction de la teneur en soude des solutions d'acide molybdique. Il est remarquable que le point d'abscisse 1 ne se signale sur cette courbe par aucune particularité, alors qu'il se présente sur la courbe conductimétrique par un point anguleux d'une particulière netteté.

D'un autre côté il est à remarquer que le spectre de la solution dont la composition correspond au rapport $\text{MoO}_3/\text{NaOH} = 1$ ne diffère sensiblement pas du spectre obtenu avec une solution de dimolybdate de sodium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ préparé par voie sèche et bien définie de même concentration en MoO_3 .

Le spectre de la solution, dont la composition correspond au molybdate normal, MoO_4Na_2 est identique à celui d'une solution de même concentration en MoO_3 du molybdate normal préparé par voie ignée; la neutralisation progressive, par la soude, de la solution de l'acide blanc $\text{MoO}_3\text{H}_2\text{O}$, a fourni des résultats *absolument* identiques.

Il faut noter, d'autre part, que les fréquences correspondant aux limites des bandes continues d'absorption, présentées par le dimolybdate neutre de sodium ($\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$) à l'état solide et en solution, sont sensiblement identiques. La quasi-identité de l'absorption ultra-violette a lieu aussi pour le molybdate normal tant solide que dissous.

Il est probable que, dans les solutions dont la teneur en soude est inférieure à celle qu'exige la neutralisation complète, le molybdène se trouve à l'état dimolybdique. Ainsi, l'absorption des solutions molybdiques diluées ne

plaide pas en faveur de l'hypothèse de l'acide tétramolybdique, mais bien en faveur de l'acide dimolybdique $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$.

3^e Méthode potentiométrique.

J'ai étudié (18) la neutralisation des solutions d'acide molybdique (3 g. 6 par litre en MoO_3) par la soude (0 mol. 1 NaOH) en mesurant la variation du $p\text{H}$ en fonction de la quantité de NaOH ajoutée au moyen d'un comparateur Hellige (¹).

Les courbes (fig. 3) obtenues ont la même allure que celles qu'avaient déjà tracées A. Travers et L. Malaprade (12) et A. Honnelaitre (5). Ces auteurs ont admis que l'acide molybdique en solution satisfait à la formule $4\text{MoO}_3\text{H}_2\text{O}$, qui est celle de l'acide tétramolybdique.

Si l'on représente par 4 la quantité de soude nécessaire pour obtenir la neutralité c'est-à-dire pour que la totalité de l'acide molybdique soit transformée en molybdate neutre MoO_4Na_2 , la courbe révèle qu'une quantité 1 de soude sature une première fonction acide. La partie de courbe comprise entre les abscisses de valeur 0 et 1 a l'allure de la courbe de neutralisation d'un acide fort ($p\text{H} = 1,9$). Le reste de la courbe compris entre les abscisses de valeur 1 et 4 a l'allure d'une courbe de neutralisation d'un acide faible ($p\text{H} = 3,8$). Il y a donc à considérer successivement au cours de la neutralisation complète 4 fonctions « acide » c'est-à-dire 4 ions $(\text{H})^+$. Ces 4 ions $(\text{H})^+$ étant, finalement, remplacés par 4 ions $(\text{Na})^+$ pour former $2\text{MoO}_4\text{Na}_2$ terme ultime de la neutralisation. Ainsi on pourrait conclure que dans la neutralisation, deux MoO_3 seulement entrent en jeu. La solution primitive d'acide molybdique renfermerait alors un acide dimolybdique qu'il conviendrait de formuler

(¹) G. Carpeni a bien voulu contrôler ces résultats par la méthode potentiométrique à électrode de verre, ce dont je le remercie vivement.

$\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$ soit $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H})-\text{H}^+$. Mais les divers auteurs qui ont abordé cette question interprètent la courbe de neutralisation d'une autre manière.

Il est clair qu'au lieu de représenter la quantité de soude nécessaire à la neutralisation complète par 4, on peut la représenter par un multiple de ce nombre, par 8 par exemple. Au terme de la neutralisation finale, on sera alors conduit à admettre que 4MoO_3 sont intervenus dans cette réaction, car 8 molécules NaOH auront servi finalement à former $4\text{MoO}_4\text{Na}_2$.

Dans ce cas, la neutralisation de 2 ions $(\text{H})^+$ doit correspondre au point d'inflexion d'abscisse 2. Ces 2 ions $(\text{H})^+$ seraient fournis par une molécule d'eau, d'où la formule dualistique $4\text{MoO}_3\text{H}_2\text{O}$ admise par les auteurs, acide tétramolybdique que l'on pourrait représenter par la formule ionique $(\text{Mo}_4\text{O}_{13})-(\text{H})_2^+$.

Au premier point d'inflexion de la courbe de neutralisation correspondrait un sel neutre $(\text{Mo}_4\text{O}_{13})\text{Na}_2$. Ce qui paraît de prime abord justifier cette manière de voir, c'est que l'on connaît des sels cristallisés de cette composition. Ce qui la distingue essentiellement de celle que j'ai d'abord présentée, c'est que le premier point d'inflexion correspondrait, dans la première hypothèse, à un sel acide $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HNa}_2$ et dans celle des auteurs précités, à un sel neutre $\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{Na}_2$.

Les solutions d'acide molybdique soumises à l'examen physico-chimique ont été obtenues à partir de $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dihydrate jaune) et elles contenaient une molécule-gramme de ce composé dans 40 litres d'eau.

Elles étaient donc très diluées et cependant elles accusaient un pH de l'ordre de 1,9.

Le fait que le corps de départ est jaune et que sa solution est parfaitement incolore montre que le phénomène de dissolution est accompagné d'un changement de constitution.

D'ailleurs, si au lieu de partir du dihydrate jaune

$\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on part du monohydrate $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui est blanc on obtient à la même concentration 0 g. 9 de MoO_3 au litre, une solution accusant le même $\text{pH} = 2,6$ et la courbe des résistances en fonction de la neutralisation se superpose exactement à celle que donne la solution du dihydrate jaune. D'autre part, l'absorption ultra-violette des solutions de ces deux acides à concentration égale est absolument la même et leur neutralisation suivie par des mesures d'absorption est identique.

Cependant A. Rosenheim et A. Bertheim (9) ont affirmé que les solutions respectives de deux hydrates ont un comportement différent.

L'acide blanc de Rosenheim et Bertheim (9) et de Rosenheim et Davidson (19) contient probablement une notable proportion d'ammoniaque que les procédés de préparations employés ne permettent guère d'éviter.

En fait, que l'un ou l'autre hydrate serve de point de départ pour obtenir des solutions d'acide molybdique, celles-ci possèdent les mêmes caractères et sont par conséquent identiques.

Puisque l'acide molybdique dissous est un acide fort et qu'il est identique à lui-même, que l'on parte pour le dissoudre de l'un ou de l'autre des hydrates molybdiques, il s'agit de savoir si cet acide dissous est monobasique ou bibasique. En effet d'après l'hypothèse de l'acide tétramolybdique $(\text{Mo}_4\text{O}_{13})\text{H}_2$ il devrait être bibasique à la façon de l'acide sulfurique SO_4H_2 qui se comporte en solution comme un mélange de deux acides monobasiques, fortement ionisés et dans ce cas, sur les courbes conductimétriques le point anguleux correspond au sel neutre, les sels acides ne se manifestent pas par le point anguleux (Miolati et Marscati) (20).

Mais d'après l'hypothèse de l'acide dimolybdique, ce dernier se comporte comme un acide monobasique $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H})-\text{H}^+$ et dans ce cas les deux acidités ne sont pas

égales : les deux fonctions acides ont des degrés de dissociation très différents ; alors l'acide se comporte comme un mélange d'un acide fort et d'un acide faible.

On sait que les variations du pH avec la dilution sont les mêmes pour tous les acides monobasiques et les mêmes pour tous les acides bibasiques, mais que les premières diffèrent des secondes. Les mesures que j'ai faites à cet égard avec l'acide molybdique montrent, en première approximation, qu'elles se rapportent plutôt à un acide monobasique qu'à un acide bibasique.

Ainsi en serrant les faits de plus près que ne l'avaient fait les auteurs précédents, on voit l'hypothèse de l'acide tétramolybdique céder peu à peu devant celle de l'acide dimolybdique.

Mais il manquait encore une preuve certaine et définitive en faveur soit de l'une, soit de l'autre hypothèse. Cette preuve, c'est l'analyse de la courbe de pH en fonction du titrage progressif qui va la fournir.

Examinons les différentes parties OA, AB, BC de la courbe (fig. 3) de titrage. La région OA est relative à la neutralisation d'un acide fort.

La région AC est relative à la neutralisation d'un acide faible.

Comme il s'agit dans cette région d'équilibre en solution diluée, ceux-ci doivent être justiciables de la loi quantitative d'action de masse où figurent les concentrations des ions intéressés.

Mais la courbe ABC est nettement dissymétrique ce qui n'aurait pas lieu si l'on n'avait à considérer qu'une seule réaction.

Comme il y en a certainement plusieurs et qu'elles sont vraisemblablement successives, malgré un inévitable enchevêtrement entre elles, nous nous voyons obligée de diviser cette courbe en tranches.

La tranche qui nous intéresse plus spécialement commence

au point A, qui marque la limite entre l'acide fort et l'acide faible que nous avons à considérer.

Nous la limiterons au point B qui correspond à la moitié de la saturation totale de l'acide mis en œuvre.

Suivant cette tranche AB, l'une des réactions de neutralisation doit prédominer, et ce doit être celle de la fonction acide faible correspondant au $pH = 3,8$ (point A).

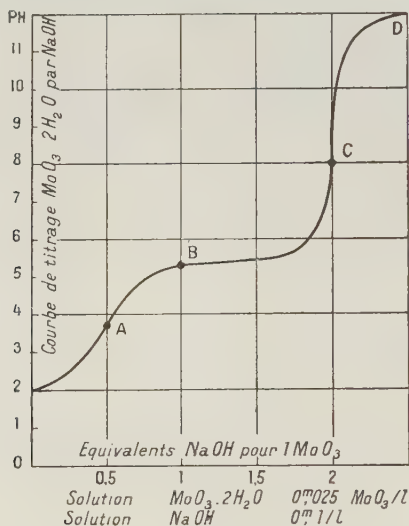
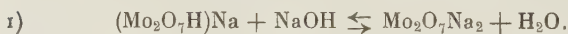


Fig. 3.

Dans l'hypothèse des dimolybdates, on doit avoir suivant AB principalement la réaction :



Dans le langage des ions, cette réaction s'écrira :



Et l'on devra avoir :

$$\frac{(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{--} + \text{H}^+}{(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H})^-} = K.$$

Si cette hypothèse est acceptable, K doit être sensiblement constant.

Soit $N_{\max.}$ la quantité de soude ajoutée à la solution depuis le point A, jusqu'au point B où le titrage de la fonction acide est supposé complet (ce qui n'est évidemment qu'approximatif).

Soit N la quantité de soude ajoutée de telle sorte que le point figuratif soit compris sur la courbe entre A et B.

N représente alors la concentration $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{-}$ du dimolybdate neutre, et $(N_{\max.} - N)$ la concentration $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H})^{-}$ du dimolybdate acide non combiné.

Et l'on doit avoir sensiblement :

$$\frac{N(\text{H})^+}{N_{\max.} - N} = K.$$

équation où figurent seules des données expérimentales.

Le calcul donne les résultats suivants :

Entre $\text{pH} = 4,6$ et $5,1$ on obtient :

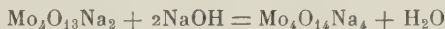
$$K = 0,95 \cdot 10^{-5} \pm 0,05 \cdot 10^{-5}.$$

Ce qui est très satisfaisant.

Si l'on a supposé qu'au point A de la courbe correspond un tétramolybdate $\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{Na}_2$, il faut admettre que suivant AB se produira une réaction telle que :



ou telle que :



car le groupement tétramolybdique doit subsister puisque le spectre d'absorption ne change pas et qu'un même groupement doit être seul responsable de l'absorption.

Dans les deux cas on devra alors avoir :

$$\frac{N(\text{H})^+}{N_{\max.} - N} = K.$$

Mais alors la valeur de K varie de 10^{-15} à 10^{-19} ce qui condamne définitivement l'hypothèse de l'acide tétramolybdique.

lybdique dans les conditions de concentration ci-dessus indiquées.

Examinons maintenant les faits observés par les mesures physico-chimiques dans les solutions aqueuses et diluées d'acide molybdique (1 mol.-g. de MoO_3 dans 40 litres).

Il résulte de cette étude que la méthode la plus certaine consiste :

1° A déterminer les points singuliers des courbes de neutralisation suivies tant par des mesures des pH que par titrage conductimétrique.

2° A confronter les résultats de ces méthodes électriques avec ceux des spectres d'absorption ultra-violets.

3° A appliquer la loi d'action de masse qui seule permet dans le cas de ce genre de fixer avec certitude les coefficients d'association.

CONCLUSION

Ainsi d'après les mesures physico-chimiques, il résulte qu'en solution diluée, l'acide molybdique, quel que soit l'hydrate pris comme point de départ devrait se trouver sous forme $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H})-\text{H}^+$, que cet acide devrait former des sels acides tels que $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HNa}$, que le groupement $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^--$ existe seul dans les solutions alcalinisées jusqu'à ce que la proportion de soude soit très voisine de celle qui correspond à la formation des molybdates neutres tels que MoO_4Na_2 . Toutes ces argumentations reposent sur l'interprétation des courbes, et sur l'hypothèse d'après laquelle les sels isolés des solutions doivent avoir la composition accusée par les points singuliers que présentent les courbes de mélanges.

C'est ce complément indispensable de démonstration qui fait l'objet des chapitres suivants.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE L'ACIDE MOLYBDIQUE A L'ÉTAT SOLIDE

Nous avons pensé qu'il était nécessaire, en premier lieu, d'éclaircir la question de l'acide molybdique solide, question controversée et à laquelle il semble qu'on n'ait pas encore apporté de solution définitive.

On connaît trois hydrates solides de l'acide molybdique : le monohydrate blanc $\text{MoO}_3\text{H}_2\text{O}$; le dihydrate jaune $\text{MoO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'acide pyromolybdique $(\text{Mo}_2\text{O}_7)_\text{H}_2$ isolé tout récemment par V. Auger (21).

A. — POSITION DU PROBLÈME

1° Description de l'acide molybdique à l'état solide.

a) *Monohydrate blanc ou acide molybdique blanc* $\text{MoO}_3\text{H}_2\text{O}$. — Il a été signalé pour la première fois par Ullick (22). En 1888 A. Vivier (23) l'a obtenu en chauffant à 60° les solutions nitriques des molybdate d'ammonium. Mais le produit qu'on obtient renferme toujours de l'ammoniaque. A. Vivier s'était d'ailleurs contenté de calciner le composé obtenu en calculant la perte de poids en eau.

Depuis, on vend un soi-disant acide molybdique monohydrate blanc pur R. P. ou acide molybdique de Vivier, qui, suivant les conditions de préparation et d'après les analyses, se présente tantôt sous forme de l'octomolybdate d'ammo-

nium, tantôt sous forme du dimolybdate d'ammonium acide $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}]\text{NH}_4$ mélangé avec MoO_3 anhydre. Les diagrammes de rayons X de sel Vivier (n° 6) et de l'octomolybdate (n° 7) sont identiques.

A. Rosenheim et Davidson (19) en chauffant le dihydrate jaune $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissous dans l'eau, ont obtenu deux variétés de l'acide molybdique blanc : monohydrate α analogue à l'acide molybdique de A. Vivier qui précipite vers 40°-50° C. et l'autre monohydrate β à la température de 70° C.

Ils constatent que le monohydrate blanc serait plus soluble que le dihydrate jaune à la même température de 23° C. Voir les diagrammes de rayons X n° 3 et 4.

V. Auger (24) a montré tout récemment que l'acide molybdique β de A. Rosenheim n'est que l'anhydride molybdique ayant absorbé de l'eau. Ainsi l'acide molybdique blanc MoO_4H_2 préparé par cette méthode est en réalité un polymolybdate d'ammonium très riche en acide molybdique.

En 1938 V. Auger (24) a publié une méthode pratique de préparation de l'acide molybdique blanc. Elle consiste à chauffer vers 40° à 60° au bain-marie une solution nitrique ou chlorhydrique de MoO_3 diluée de 4 à 10 volumes d'eau. En opérant dans les conditions prescrites par l'auteur on obtient l'acide molybdique blanc exempt d'ammoniaque et d'une formule indiscutable MoO_4H_2 .

b) *Acide molybdique ou dihydrate jaune* $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Cet acide constitue le dépôt jaune qui se produit dans les solutions nitromolybdiques, connues sous le nom de « réactif molybdique ».

Les modes de préparation de ce composé, donnés par divers auteurs (25), sont basés sur le déplacement de l'acide molybdique des solutions de paramolybdate d'ammonium par l'acide nitrique ; ils ne permettent pas de l'obtenir pur. Malgré son aspect homogène, il est le plus souvent mélangé à des molybdates acides d'ammonium, dont il n'est guère possible de le séparer.

Ainsi V. Auger (15) a été amené à étudier des méthodes permettant d'obtenir l'acide molybdique pur. Il a mis au point un excellent procédé de préparation dont le principe avait été signalé par Myllius (26).

Cette méthode que j'ai utilisée au cours de mes recherches consiste à hydrolyser les solutions molybdichlorhydriques que forme l'anhydride molybdique dans l'acide chlorhydrique. Cette solution diluée de 4 volumes d'eau, laisse déposer après amorçage environ 75 à 80 o/o d'hydrate jaune $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

c) *Acide pyromolybdique* $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$. — V. Auger (21) l'a isolé en chauffant à 90°-95° pendant 3 jours une partie de monohydrate de $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec 10 parties d'un mélange de 1 volume de ClH concentré et 4 volumes d'eau. On obtient ainsi une masse de fines aiguilles feutrées. Après lavage et dessiccation à 40° on trouve à la calcination une perte de poids variant de 5,85 à 6 o/o ; la formule de $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$ exige 5,88. Voir le spectre de R. X n° 8.

L'auteur indique que la solubilité de cet acide dans l'eau est faible et de l'ordre de celle de l'anhydride molybdique ; la solution limpide, évaporée vers 40°-45°, laisse déposer des lamelles colloïdales transparentes comme le font toutes les solutions aqueuses de MoO_3 et de ses hydrates.

De mon côté j'ai constaté que l'acide pyromolybdique $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$ préparé par la méthode de V. Auger présente :

1° un spectre d'absorption par réflexion dans l'ultra-violet identique à celui des dimolybdates bien définis ;

2° des diagrammes de rayons X analogues à ceux des dimolybdates. Sa solution aqueuse se comporte de la même façon que les trois acides précédents.

Ainsi les recherches de V. Auger confirment l'hypothèse de l'existence d'un acide dimolybdique $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$ à l'état solide.

Nous voyons donc que la chimie de l'acide molybdique est compliquée, on sait en effet qu'il existe une grande variété de molybdates. Les plus simples et les mieux con-

nus sont les molybdates du type MoO_4M_2 (où M est un métal monovalent).

Divers systèmes de formules (27) ont été proposés pour de nombreux polymolybdates et plus encore pour des complexes polymolybdiques auxquels a été consacrée une énorme littérature.

Pour apporter quelque clarté à cette question, nous avons essayé d'appliquer le principe de la théorie coordinative à la constitution de l'acide molybdique et ses dérivés.

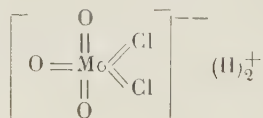
d) *Anhydride molybdique* MoO_3 . — L'anhydride molybdique forme avec un grand nombre de composés minéraux et organiques des associations que l'on désigne en bloc sous le nom de complexes molybdiques. La variété en est grande parce que le nombre des molécules d'anhydride molybdique susceptibles de s'associer à des molécules étrangères est très variable. C'est ainsi qu'une molécule d'acide oxalique peut se combiner avec une seule molécule d'anhydride molybdique, alors que le nombre de molécules d'anhydride molybdique que peut fixer l'anhydride phosphorique s'élève à 24.

La molécule d'anhydride molybdique est amphotère : elle se combine aussi bien avec les acides qu'avec les bases.

A partir d'un type simple de ces combinaisons on se rend compte de la plupart des complexes que forme l'anhydride molybdique en appliquant strictement les principes de la théorie coordinative.

L'anhydride molybdique fixe deux molécules d'acide chlorhydrique pour former un complexe que les anciennes manières de voir ont fait appeler chlorhydrine molybdique, et qui d'après la théorie actuelle des complexes est l'acide molybdichlorhydrique $[\text{MoO}_3\text{Cl}_2]\text{H}_2$.

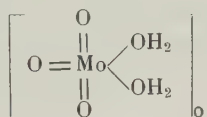
Dans ce complexe, le molybdène joue nécessairement le rôle d'atome central, et sa coordinence est égale à 8 :



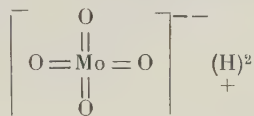
D'après la théorie, les deux ions Cl^- inclus dans l'ion complexe peuvent être remplacés soit par deux ions négatifs monovalents, soit par un ion négatif divalent.

Ils peuvent être remplacés encore par des molécules entières telles que H_2O , pour former des composés qui, théoriquement, sont des non-électrolytes.

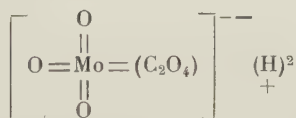
Tel paraît bien être le cas du dihydrate jaune $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de constitution probable :



Si nous remplaçons les deux atomes de chlore de l'ion molybdichlorhydrique par un atome d'oxygène, nous obtenons la formule de l'acide molybdique normal, qui est le monohydrate blanc $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou MoO_4H_2 :

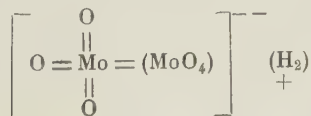


En remplaçant les mêmes atomes par un ion oxalique nous obtenons :

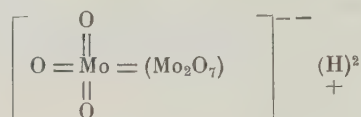


qui est l'acide molybdioxalique.

A la place de l'ion oxalique, nous pouvons mettre l'ion molybdique ce qui donne l'acide dimolybdique ou pyromolybdique $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$:



Ce nouvel ion $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{--}$ à son tour peut donner l'ion trimolybdique :



Cette façon de voir semble être confirmée par l'absorption ultra-violette sensiblement identique des dimolybdates, trimolybdates et tétramolybdates à l'état solide comme nous le verrons par la suite.

2° Dosage du molybdène.

a) *Par gravimétrie.* — On dose généralement le molybdène gravimétriquement sous forme de sulfure MoS_3 , de molybdate de plomb MoO_4Pb ou de molybdate mercurieux, d'acide molybdichlorhydrique qu'on transforme en anhydride molybdique.

La première méthode (28) consiste en une précipitation du sulfure en milieu sulfurique. Elle présente certaines difficultés par suite de l'impossibilité de précipiter totalement le sulfure.

La précipitation du molybdate de plomb (29) par action de l'acétate de plomb en milieu chlorhydrique est imparfaite à cause de la précipitation par entraînement d'un sel basique de plomb. La précipitation du molybdate mercurieux (30) fournit des résultats plus satisfaisants.

E. Péchard (31) a proposé une excellente méthode qui consiste à transformer l'acide molybdique en acide molybdichlorhydrique $\text{MoO}_3, 2\text{ClH}$, par un courant d'acide chlorhydrique sec à 440° . Cet acide par hydrolyse, puis évaporation, laisse déposer quantitativement l'anhydride molybdique que l'on pèse ensuite.

b) *Par volumétrie.* — Les méthodes volumétriques que l'on peut utiliser sont de deux espèces :

1° on peut titrer par alcalimétrie (7) l'anhydride molybdique;

2° on peut titrer par manganimétrie le produit obtenu par réduction du molybdène hexavalent au moyen de divers agents (32).

Méthode employée dans ce travail. — J'ai employé la méthode de Péchard pour le dosage de l'acide molybdique et des molybdates alcalins. Pour les molybdates ammoniacaux et les complexes organomolybdiques, ce procédé n'est pas applicable, par suite d'une réduction de l'acide molybdique. Dans ces cas particuliers, j'ai appliqué la méthode des conductibilités au titrage alcalimétrique de l'acide.

B. — EXPÉRIENCES

1° Expériences sur le dimolybdate neutre de sodium hydraté.

Le dimolybdate de sodium ou de potassium anhydre $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ et $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{K}_2$ se prépare facilement par fusion de deux molécules de MoO_3 et d'une molécule de CO_3K_2 ou CO_3Na_2 .

Il a été bien défini par la méthode thermique et mis en évidence sur le diagramme thermique de MoO_3 et MoO_4Na_2 par Grosschuff (33) et Hoffmann (34).

L'existence des dimolybdates hydratés préparés par voie aqueuse a été mise en doute. Swanberg et Struve (35), puis A. Rosenheim (36) ont décrit des dimolybdates neutres de sodium hydratés. A. Travers et Malaprade (7) n'ont pu obtenir que du paramolybdate. Cependant l'étude des variations de conductibilité d'une solution de MoO_4Na_2 additionnée de quantités croissantes d'acide fort ClH ou NO_3H prévoit la formation successive de dimolybdate neutre $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$, de dimolybdate acide $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HNa}$, et enfin d'acide molybdique libre $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$. D'autre part la neutralisation par la soude

de cet acide, suivie par des mesures de conductibilité (16) et de pH (18), nous indique que l'on repasse par les mêmes stades. Aussi ai-je essayé de nouveau la préparation du dimolybdate neutre de sodium et réussi à obtenir un sel à cinq molécules d'eau bien cristallisé. Voici le mode opératoire que j'ai employé (37) : on prend les quantités théoriques de $MoO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ et de ClH ou NO_3H correspondant à la réaction :



Exemple : 24 g. 2 $MoO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ sont dissous dans 150 cm³ d'eau ; on y ajoute progressivement en agitant 100 cm³ de ClH/V . On obtient ainsi une solution limpide et incolore qui accuse un pH de 5,2 et dans laquelle on verse de l'alcool à 95° jusqu'à précipitation d'une poudre cristalline blanche. Ce précipité est filtré et lavé, d'abord à l'eau, puis à l'alcool. La filtration doit être rapide car, au bout de quelques heures, on voit apparaître dans la solution alcoolique, au-dessus du précipité, des cristaux de $MoO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ en paillettes du système cubique. Le précipité bien lavé à l'alcool est séché à l'air sur une assiette poreuse jusqu'à poids constant. On en prélève un échantillon et l'on dose MoO_3 par $NaOH/V$ en présence de phénolphtaléine jusqu'à coloration rose. On trouve en général par suite de la présence d'un peu de sel acide Mo_2O_7HNa un peu plus de MoO_3 que la quantité prévue par la théorie. On redissout le précipité dans un peu d'eau et l'on y ajoute de la soude N pour que la solution accuse un pH compris entre 5,6-5,8. L'équilibre a été ainsi déplacé vers le domaine de stabilité du dimolybdate de sodium neutre ; l'addition d'alcool à 95° le précipite à l'état hydraté. Après lavage à l'alcool, le dimolybdate est desséché sur plaque poreuse à l'air jusqu'à poids constant. Il se présente au microscope polarisant comme un produit homogène formé de cristaux monocliniques biréfringents ne bleuissant pas à la lumière solaire.

L'analyse leur assigne la composition $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_25\text{H}_2\text{O}$.

L'eau s'élimine dès 120° et, en élevant la température jusqu'à 180° , le poids de matière change très peu. Les cristaux fondent vers 400° et donnent le sel anhydre $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$. Les dosages de MoO_3 et de Na ont porté sur le sel déshydraté à 130° . MoO_3 est transformé en chlorhydrine molybdique dans un courant de ClH à 450° environ. Le chlorure de sodium resté dans la nacelle est pesé.

Les résultats d'analyses sont :

	Trouvé	Calculé
H_2O à 110°	20,22 o/o	} 20,45 o/o
H_2O à 130°	20,33 o/o	
H_2O à 400° , fusion . . .	20,47 o/o	
MoO_3	82, 8 ; 82,85 o/o	82,28 o/o
Na_2O	17,25 ; 17,20 o/o	17,72 o/o
MoO_3 libre	40,92 ; 40,85 ; 41,1 o/o	41,14 o/o

D'un autre côté le diagramme de diffraction des rayons X du sel déshydraté à 130° est identique à celui du dimolybdate neutre de sodium préparé par fusion de MoO_3 et de CO_3Na_2 et dont la composition est bien définie.

Dans toutes mes recherches physico-chimiques telles que : les spectres d'absorption par réflexion dans l'ultra-violet, les diagrammes de diffraction des rayons X, j'ai utilisé le dimolybdate de sodium anhydre $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ comme étalon du radical $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^--$.

2° Le dimolybdate acide de sodium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{NaH}$.

Dans l'étude conductimétrique de la neutralisation de l'acide molybdique par diverses bases, on distingue nettement sur les courbes de résistance un point anguleux qui correspond exactement à la formation de dimolybdate acide de sodium : $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HNa}$. On peut l'isoler assez facilement de

ses solutions aqueuses par précipitation par l'alcool ; ce sel est en effet très soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool à 95°.

Le mode de préparation du dimolybdate acide de sodium est basé sur le même principe que la formation du dimolybdate de sodium neutre. Il consiste donc à faire agir l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique sur le sel alcalin normal neutre ou à neutraliser l'acide molybdique par la soude.

Le dimolybdate acide de sodium isolé, auquel l'analyse assigne la formule $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HNa}$, cristallise avec 3 molécules d'eau en cristaux monocliniques. L'eau s'élimine dès 120°. Les solutions aqueuses ont un $p\text{H}$ compris entre 3,8 et 4,2.

L'étude des spectres d'absorption ultra-violet (4 000 à 2 500 Å) de solutions aqueuses d'acide molybdique jaune ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pour des concentrations constantes de MoO_3 (3,6 g./litre) et croissantes de soude (la soude n'a pas pratiquement d'absorption propre dans ce domaine), montre que la constitution des solutions change peu tant que la composition du sel dissous ne se rapproche pas sensiblement de celle du molybdate normal MoO_4Na_2 . On remarque d'autre part que le spectre de la solution dont la composition correspond au rapport $\text{MoO}_3/\text{NaOH} = 1$ ne diffère pas sensiblement du spectre obtenu avec une solution de dimolybdate de sodium (préparé par voie sèche et bien défini) ayant même concentration en MoO_3 .

Si l'on utilise une solution d'acide blanc, $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou d'acide pyromolybdique $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$ et qu'on la neutralise dans des conditions analogues à celles de l'étude qui précède, on obtient des résultats absolument identiques. L'existence du radical $\text{Mo}_2\text{O}_7^{--}$ semble donc nettement démontrée.

3^o Etude des spectres d'absorption par réflexion
dans l'ultra-violet
de quelques composés de molybdène à l'état solide.

J'ai étudié (38), d'autre part, par la méthode des spectres de réflexion et grâce aux indications de M. Billy et A. Berton (39) l'absorption ultra-violette de quelques composés du molybdène à l'état solide. Les bandes d'absorption caractéristique observées m'ont permis de préciser l'existence et la constitution de ces composés.

L'étude des systèmes $\text{MoO}_3\text{Li}_2\text{O}$; $\text{MoO}_3\text{Na}_2\text{O}$; $\text{MoO}_3\text{K}_2\text{O}$ (obtenus par fusion de MoO_3 et du carbonate alcalin en creuset de platine) a révélé la formation de molybdates normaux du type MoO_4M_2 et celle de dimolybdates du type $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{M}_2$. Les produits plus riches en anhydride molybdique ne semblent être que des mélanges de MoO_3 et de dimolybdate ce qu'indiquent aussi les diagrammes de rayons X et les résultats obtenus, d'autre part, par l'analyse thermique (40). Les molybdates normaux de cations non absorbants dans l'ultra-violet (de 4 000 à 2 500 Å) présentent une bande d'absorption continue ultra-violette, caractéristique du groupement $(\text{MoO}_4)^{--}$ et dont la limite, du côté des plus grandes longueurs d'onde, se trouve vers 2 800 Å. Les cations absorbants déplacent cette limite vers les petites fréquences.

Pour les dimolybdates des cations du premier type, la valeur de cette limite est de 3 600 Å environ. A. Copaux (41) était arrivé aussi, par l'étude de l'absorption ultra-violette par transmission de quelques molybdates solides, à admettre l'existence des radicaux $(\text{MoO}_4)^{--}$ et $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{--}$.

L'acide blanc $\text{MoO}_3\text{H}_2\text{O}$ préparé par la méthode de V. Auger (24) ne présente pas le spectre du radical $(\text{MoO}_4)^{--}$, mais celui de $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{--}$.

D'ailleurs lorsqu'on chauffe à 90°-95° le monohydrate blanc $\text{MoO}_3\text{H}_2\text{O}$ dans les solutions chlorhydriques diluées,

on obtient l'acide pyromolybdique $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$ de V. Auger (24), dont le spectre d'absorption se rapproche de ceux des dimolybdates $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{M}_2$.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus par étude de l'absorption ultra-violette :

LIMITE, VERS LES GRANDES LONGUEURS D'ONDES,
DES BANDES D'ABSORPTION CONTINUES ULTRA-VIOLETES

Molybdates normaux.

MoO_4Li_2	2 825 Å
MoO_4Na_2	2 800
$\text{MoO}_4\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$	2 800
MoO_4K_2	2 875
Deuxième bande due à un changement partiel de la structure cristalline	3 575
$\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$	2 800
MoO_4Ba	2 900
MoO_4Ca	3 080
MoO_4Ag_2	4 200

(Influence du cation absorbant)

Dimolybdates.

$\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Li}_2$	3 600 Å
$\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$	3 500
$\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$	3 675

Trimolybdates.

$\text{Mo}_3\text{O}_{10}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	3 500 Å
$\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{K}_2\text{H}_2\text{O}$	3 500

Tétramolybdates.

$\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	3 550 Å
Paramolybdates d'ammonium	3 350

Octomolybdates.

$\text{Mo}_8\text{O}_{25}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	3 900 Å
MoO_3	4 050
$\text{MoO}_3\text{H}_2\text{O}$	3 675
$\text{MoO}_3\text{H}_2\text{O}$	} absorbe tout l'ultra-violet
MoO_3HCl	
$\text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2.n\text{H}_2\text{O}$	4 050

CHAPITRE III

APPLICATION DE LA MÉTHODE CONDUCTIMÉTRIQUE A L'ÉTUDE PARTICULIÈRE DES COMPOSÉS DU MOLYBDÈNE

1^o Généralités.

C'est une méthode d'analyse physico-chimique des plus précieuses. Sa technique est simple, ses résultats précis.

De nombreux auteurs l'ont mise au point : Kohlrausch (42), D. Berthelot (43), Kuster (44), Kolthoff (47).

P. Job (45) appliqua la méthode de Dutoit (46) qui est une modification de celle de D. Berthelot, à l'étude de la constitution des sulfates de cobaltammines.

J'ai (48) appliqué pour la première fois le titrage conductimétrique aux dosages simultanés de l'acide molybdique et de l'ammoniac dans des molybdates ammoniacaux et j'ai obtenu d'excellents résultats.

En outre cette méthode m'a été extrêmement précieuse pour l'étude rapide de la composition du sel à analyser. Elle m'avait donné dans certaines conditions des indications sur sa constitution et m'a permis de suivre la marche des réactions chimiques et d'isoler plusieurs complexes.

Le titrage conductimétrique consiste comme l'on sait à suivre la conductibilité électrique d'une solution du sel à étudier, à laquelle on ajoute progressivement un volume croissant d'un réactif approprié.

L'examen de la courbe obtenue en portant en ordonnées les conductibilités mesurées et en abscisses les quantités des réactifs ajoutées, permet assez souvent de déterminer la

composition du sel, de déceler ses impuretés, de mettre en évidence certaines propriétés purement chimiques...

Cette méthode n'exige, d'ailleurs, que très peu de substance à examiner. En pratique la méthode conductimétrique est simplifiée lorsqu'on porte en ordonnées, non pas les conductibilités mais les lectures directes de la règle du pont de Wheatstone, la résistance R connue et la température étant maintenues constantes au cours de l'opération. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le volume de la solution varie peu pendant le titrage. L'emploi d'un montage conductimétrique sensible permet de rendre ces dosages très précis. J'ai utilisé un montage en pont de Wheatstone alimenté par un oscillateur à lampe. L'appareil de zéro est constitué généralement par un écouteur téléphonique.

J'ai employé ⁽¹⁾ également, à côté du téléphone, un micro-ampèremètre en série avec l'écouteur téléphonique, présentant l'avantage d'éliminer le facteur personnel de sensibilité auditive et permettant en outre de suivre d'une façon plus précise les phases du phénomène de la transformation que subit la solution à examiner.

La conductibilité d'un électrolyte varie avec la température, il est nécessaire de maintenir celle-ci constante pendant la durée de l'opération.

Les titrages conductimétriques étant parfois lents, j'ai utilisé une étuve thermostat spéciale, dans laquelle se trouve le vase à électrolyse, les microburettes et tous les réactifs nécessaires pour l'expérience à la même température. Ainsi l'introduction progressive d'un réactif dans la solution à examiner ne fait pas changer la température sauf dans les cas où des réactions endothermiques et exothermiques peuvent intervenir.

L'étuve-thermostat ⁽²⁾ ayant environ $1/2$ m³ de capacité est

⁽¹⁾ Je tiens à remercier M. Audubert qui m'a donné le schéma de cet appareil et M. Riethmuller qui l'a monté.

⁽²⁾ Constructeur Jouan. D'après le modèle construit par Mlle Quintin.

chauffée par des résistances électriques placées sous un plateau perforé. Cette étuve est fortement calorifugée, l'extérieur est en bois; l'intérieur est métallique. Elle comporte une circulation d'air forcée intérieurement par un ventilateur placé dans la partie supérieure de l'étuve. Ce ventilateur est alimenté par un moteur électrique spécial. Cette circulation d'air chaud permet d'avoir sur le plateau des températures comprises entre 25° et 60° C. au 1/10 de degré près.

La hauteur de l'étuve permet de placer des microburettes et rend ainsi le travail commode pour toutes manipulations à l'intérieur de l'étuve. Un hublot constitué par une ouverture située à l'arrière de l'étuve permet à l'opérateur de faire toutes les lectures utiles.

La régulation de la température est assurée par un régulateur bi-métallique, de haute sensibilité, comportant extérieurement un disque avec repères des principales températures. Enfin, l'étuve est montée sur quatre pieds en bois à hauteur de la table où est placé l'appareil conductimétrique.

2° Dosage simultané de l'acide molybdique et de l'ammoniaque dans les molybdates ammoniacaux par la méthode conductimétrique.

La libération d'une base forte est indiquée sur la courbe de titrage par une portion de droite comprise entre deux points anguleux. Examinons le cas d'un acide molybdique blanc du commerce R. P. (monohydrate). Celui-ci renferme toujours un peu d'ammoniaque dont la proportion varie d'un échantillon à l'autre.

Si on traite 4 g. 5 de cet acide par 1 litre d'eau à l'ébullition la presque totalité de la substance se dissout. Au fond du vase subsiste un précipité insoluble constitué par l'anhydride molybdique MoO_3 . On filtre sur l'éna n° 4 et on prélève

50 cm³ de la liqueur claire qu'on soumet à l'analyse par la méthode conductimétrique.

La courbe obtenue est figurée ci-contre (fig. 4). Suivant AB la soude neutralise l'ion (H⁺) d'un acide faible. Au point B la neutralisation est complète. En effet, la liqueur

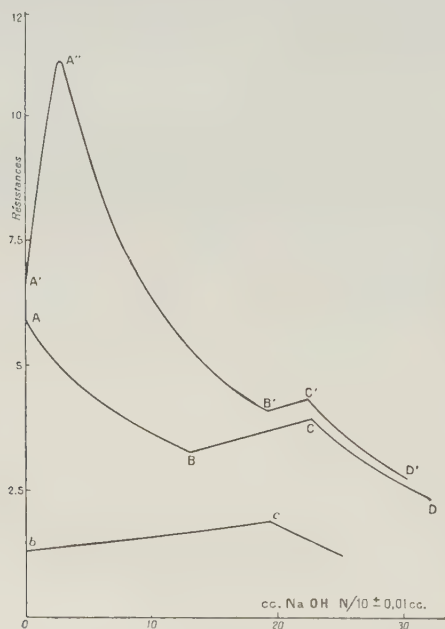


Fig. 4. — Courbe ABC, $7\text{MoO}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; courbe A'B'C', $8\text{MoO}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; courbe bc, NH_4Cl .

qui dès le début des opérations avait été additionnée de pourpre de bromocrésol a viré exactement au point B, puis la coloration disparaît au bout de quelques minutes. C'est la libération de l'ammoniaque qui fait disparaître le virage. En ce point, la solution contient la totalité de l'acide molybdique tant sous forme de molybdate neutre d'ammonium que sous forme de molybdate neutre de sodium.

Suivant BC la soude déplace l'ammoniaque de sorte qu'au

point C la totalité de l'acide molybdique se trouve sous forme de molybdate de sodium.

A partir du point C la diminution de résistance de la solution est seulement due à la soude employée en excès, et le virage de l'indicateur reste stable.

Il est clair qu'il est possible de déduire de ce diagramme très net la quantité d'acide molybdique total contenu dans 50 cm³ de liqueur (elle est fixée par l'abscisse du point C) et la quantité d'ammoniaque (elle est fixée par la différence des abscisses de points C et B).

Les résultats sont les suivants :

MoO ₃	89,12 o/o
NH ₃	5,31 o/o

Il est remarquable que le rapport $\frac{\text{MoO}_3}{\text{NH}_3}$ soit précisément celui qui correspond au dimolybdate acide d'ammonium [Mo₂O₇H]NH₄ pour lequel on doit avoir :

MoO ₃	89,16 o/o
NH ₃	5,26 o/o

Le spectre d'absorption dans l'ultra-violet indique la présence du radical (Mo₂O₇)⁻⁻⁻.

Il résulte de là que la partie soluble de l'acide molybdique hydraté du commerce n'est autre que le dimolybdate acide d'ammonium plus ou moins pur.

C'est pourquoi on n'observe pas le point anguleux correspondant à la formation de ce dimolybdate acide d'ammonium [Mo₂O₇H]NH₄ lors de la neutralisation de l'acide molybdique par l'ammoniaque. La courbe part en effet précisément de ce point.

Cas du chlorure d'ammonium. — J'ai voulu m'assurer de l'exactitude du dosage de l'ammoniaque qui vient d'être mentionné.

A cet effet j'ai étudié l'action de la soude sur le chlorure d'ammonium pur en suivant les variations de conductibilité de la liqueur.

Les résultats sont représentés par la courbe ci-jointe (fig. 4). L'ammoniaque est déplacée par la soude suivant la droite issue du point A. Cette droite se raccorde avec une autre droite, correspondant à l'excès de soude, par un léger accoudé.

Le point cherché est à l'intersection de deux droites. Les résultats obtenus correspondent à une prise de 0 g. 5 de NH_4Cl .

Trouvé o/o : NH_4 , 33,66. Calculé : 33,6.

Cette concordance, exceptionnellement bonne pour un dosage de ce genre, inspire toute confiance sur la valeur de la méthode.

Cas du paramolybdate d'ammonium. — Examinons la courbe des variations de conductibilité du paramolybdate d'ammonium avec de la soude décinormale.

Suivant AB la soude neutralise le sel acide ; au point B la liqueur contient le molybdate de sodium MoO_4Na_2 et le molybdate d'ammonium $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$. Le virage est fugace et disparaît au bout de quelques minutes comme dans le cas précédent, ceci étant dû au déplacement de l'ammoniaque d'après la réaction :



Suivant BC la soude déplace l'ammoniaque de sorte qu'au point C la totalité de l'acide molybdique se trouve sous forme de molybdate de sodium.

A partir du point C, la diminution de la résistance de la solution est due à la soude en excès et le virage de l'indicateur ne disparaît plus au bout d'un certain temps.

On déduit de ce diagramme la quantité d'acide molybdique en excès par rapport à la composition du molybdate normal $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$ et celle de l'acide molybdique total contenu dans la liqueur.

La quantité d'ammoniaque est égale à la différence des abscisses de B et C.

Les quantités de MoO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ trouvées pour les différents échantillons du paramolybdate correspondent pour des prises d'essai de l'ordre de 0 g. 2 à $7\text{MoO}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

Trouvé o/o : MoO_3 , $86,62 \pm 0,1$; $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $13,48 \pm 0,1$. Calculé : MoO_3 , 86,59 ; $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, 13,41 sur le sel anhydre.

Cas de l'octomolybdate d'ammonium. — On l'obtient très facilement à chaud à partir de l'acide molybdique et du sulfate d'ammonium en solution aqueuse.

Je l'ai obtenu tout à fait par hasard à froid à partir de l'acide molybdique jaune et du chlorure d'ammonium en solution aqueuse à 18° au bout d'un mois.

Il se présente sous forme de beaux cristaux prismatiques biréfringents et parfaitement homogènes au microscope polarisant.

La formule de l'octomolybdate (diagramme de R. X n° 7) est $8\text{MoO}_3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. L'examen de la courbe conductimétrique de l'octomolybdate d'ammonium avec de la soude décinormale nous indique que ce sel est hydrolysé en solution aqueuse, que la première branche de la courbe A'A'' correspond à la neutralisation de l'acide molybdique libre et qu'au point anguleux tout le molybdène se trouve à l'état $(\text{Mo}_2\text{O}_7)\text{NaH}$ et $(\text{Mo}_2\text{O}_7)\text{NH}_4\text{H}$.

La neutralisation complète le transforme en molybdate MoO_4Na_2 et molybdate d'ammonium neutre au point B'.

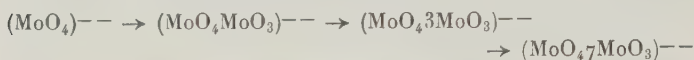
Le palier BC correspond au déplacement de l'ammoniaque. Au point C le molybdène se trouve en solution à l'état du molybdate de sodium MoO_4Na_2 .

3° Action des acides minéraux sur les molybdates alcalins.

L'étude de l'action des acides minéraux sur les molybdates alcalins a donné lieu à un grand nombre d'expériences, mais les résultats publiés sont souvent discordants.

C'est ainsi que A. Dumansky et ses collaborateurs (49) ont

constaté qu'en ajoutant de l'acide chlorhydrique au molybdate de sodium MoO_4Na_2 en solution, les valeurs expérimentales de la conductibilité et de la cryoscopie sont tantôt inférieures, tantôt supérieures aux valeurs calculées ; ils concluent à la formation d'ions complexes variés :



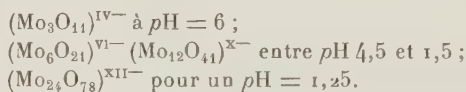
et d'ions plus compliqués qui sont intermédiaires entre les solutions moléculaires et colloïdales.

D'après des expériences faites avec divers acides A. Britton et W. German (50) admettent que dans les solutions acides de molybdate de sodium, l'acide molybdique se trouve à l'état de polymolybdate dont la décomposition dépend de l'acide employé, et que dans les solutions d'acide molybdique il existe probablement un équilibre du type :



où x est environ égal à 4.

Dans une étude de l'action de l'acide nitrique sur les solutions de molybdate de sodium G. Jander, R. Jahr et W. Heukeschoven (51) ont montré par diffusion l'existence des ions suivants :

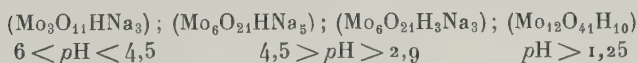


Par cristallisation les solutions de molybdate de Na de pH 6 déposent du dimolybdate de sodium $(\text{MoO}_3)_2\text{Na}_2 \text{ aq.}$, tandis que dans les solutions de $pH = 4,5$ il y a cristallisation de paramolybdate $(\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{H})\text{Na}_5$ dont la formule a été donnée par ces auteurs.

Ainsi ils concluent que les dimolybdates de pH 6,5 à 4,5 sont en réalité des trimolybdates tels que $(\text{MoO}_3\text{O}_{11}\text{Na}_3\text{H})$ et que l'anion correspondant est lui-même inconnu.

En outre l'étude conductimétrique faite par ces auteurs sur une solution de molybdate de sodium additionnée

par l'acide nitrique, présente sur la courbe de titrage conductimétrique 5 segments de droite et 4 coudes correspondants aux compositions :



Enfin J. Bye (52) dans l'étude conductimétrique de la neutralisation et du déplacement de l'acide molybdique dit

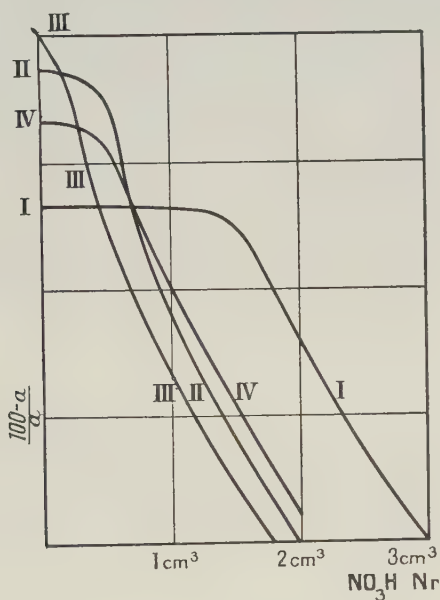
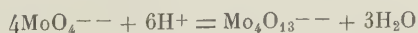


Fig. 5

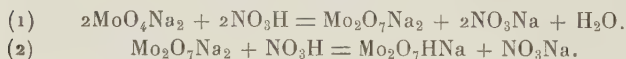
« que la nature de la réaction observée change brusquement au passage par le tétramolybdate lorsqu'on acidifie une solution de molybdate de sodium par HCl »... « Toutes les courbes qui ne font intervenir que le tétramolybdate s'interpréteraient bien en admettant que la réaction :



est totale et que l'acide $\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{H}_2$ est un acide fort. Mais cette hypothèse n'explique convenablement que la position de la brisure et elle se heurte à d'autres phénomènes .. D'autre part, si l'on admet que l'acide jaune est un acide fort ainsi que le montre la faible variation de sa conductibilité équivalente en fonction de la dilution, il faut admettre que son degré de polymérisation moyen est de l'ordre de 5 dans les solutions examinées de molybdate de plomb. »

J'ai étudié (53) par la méthode conductimétrique l'action des acides chlorhydrique et nitrique sur les solutions de molybdates de sodium, tels que : le molybdate normal MoO_4Na_2 , le dimolybdate neutre $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$, le dimolybdate acide $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HNa}$ et le paramolybdate $7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$. Les courbes de titrage obtenues dans les mêmes conditions, soit avec l'acide chlorhydrique, soit avec l'acide nitrique sont tout à fait identiques.

Si l'on examine la courbe I (fig. 5) relative au molybdate normal $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Na}$ (0,01 mol. MoO_3 par litre) et à l'acide nitrique (0,1 mol. par litre), on remarque un palier correspondant à l'ensemble des réactions :



Ces deux transformations exigent trois molécules d'acide nitrique pour deux molécules de molybdate normal MoO_4Na_2 . Une nouvelle addition d'acide nitrique déplace l'acide molybdique d'après la réaction :



La présence d'acide molybdique libre en solution aqueuse diminue la résistance électrique.

La courbe II qui se rapporte aux dimolybdates $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ présente un palier correspondant à celui de la courbe I, mais de longueur moindre ; ces deux courbes sont ensuite superposables. Le dimolybdate de sodium anhydre donne une courbe identique à celle du dimolybdate hydraté.

Sur la courbe III (dimolybdate acide $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HNa}$) on ne remarque aucun palier, elle commence au point de $p\text{H}$ 3,8 et correspond à la réaction (3).

La courbe IV du paramolybdate $7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ est analogue à celle du dimolybdate neutre $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$.

J'ai pu isoler le dimolybdate de sodium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$, $5\text{H}_2\text{O}$ et le dimolybdate acide de sodium $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}]\text{Na}$, $3\text{H}_2\text{O}$ qui se forment dans les réactions (1) et (2) et dont j'ai donné dans le chapitre précédent la description. En même temps, j'ai constaté que l'acidification de solution de molybdate normal MoO_4Na_2 provoque la transformation du radical MoO_4^{--} en radical $\text{Mo}_2\text{O}_7^{--}$ dans le milieu de $p\text{H} < 7,2$.

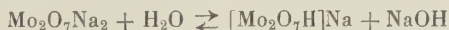
En outre, l'examen systématique au microscope polarisant des sels en équilibre avec les solutions de molybdate a montré que :

1° La solution de $p\text{H} > 7,2$ renferme uniquement du molybdate de sodium MoO_4Na_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ qui cristallise en paillettes dans le système cubique.

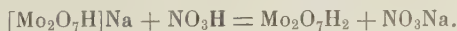
2° Les solutions de $p\text{H} = 5,65$ sont constituées par le dimolybdate de sodium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$, $5\text{H}_2\text{O}$ cristallisant dans le système monoclinique.

3° A $p\text{H} = 3,8$, la solution contient du dimolybdate de sodium $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}]\text{Na}$.

Les solutions de $p\text{H}$ compris entre 8 et 5,65 se présentent comme des mélanges de MoO_4Na_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$, tandis que dans un milieu de $p\text{H}$ compris entre 5,65 et 3,8 on observe la réaction d'équilibre :

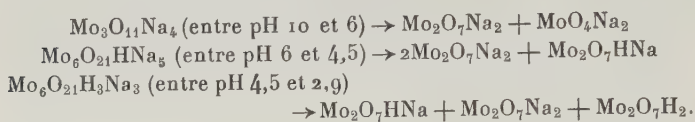


alors que pour une acidité plus forte encore, c'est la réaction ci-dessous qui se manifeste :



Il en résulte que les polymolybdates de Jander, Jahr et Heukeshoven ne sont probablement que des mélanges

de molybdate normal MoO_4Na_2 , de dimolybdate neutre $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$, de dimolybdate acide $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HNa}$ et d'acide molybdique $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$ ainsi que le montre le tableau suivant :



CHAPITRE IV

COMPLEXES DU MOLYBDÈNE ET DE DIFFÉRENTS CORPS ORGANIQUES

1° Avec la mannite.

§ 1. *Acide mannito-dimolybdique* ($\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$)H.

D. Gernez (2), puis G. Tanret (6) et A. Honnelaitre (5) ont montré que l'addition d'acide molybdique ou d'un molybdate alcalin à des solutions de mannite détermine dans les solutions de ce dernier corps un accroissement relativement considérable du pouvoir rotatoire qui présente un maximum lorsque le rapport du nombre de molécules d'acide molybdique au nombre des molécules de mannite est sensiblement égal à 2. Il résulte de mes recherches que les courbes des variations de conductibilité de l'acide molybdique en solution (0,01 mol.-g. en MoO_3 /litre) avec des solutions de mannite, de dulcite, de sorbite (0,5 mol.-g. en $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ par litre) présentent deux portions rectilignes reliées par un coude très étendu et se coupant en un point dont l'abscisse met en évidence l'existence en solution de pH 1,7 d'un composé à deux molécules d'anhydride molybdique pour une molécule de mannite, de dulcite ou de sorbite.

Ainsi, les résultats obtenus par la méthode conductimétrique confirment ceux de Honnelaitre qui a conclu, tant par des mesures de pouvoir rotatoire que par des mesures de pH, que :

1° par addition d'acide molybdique à la mannite, il se forme en solution un seul composé défini;

2° ce composé est un acide dont la neutralisation par l'ammoniaque doit conduire au sel de Tanret. Sa composition serait très voisine de $2\text{MoO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 \cdot \text{NH}_3$, aux molécules d'eau près.

J'ai essayé d'isoler le composé que forme l'acide molybdique avec la mannite au point anguleux afin d'étudier sa constitution. Les nombreux essais n'ont abouti qu'à des résultats très médiocres. L'acide molybdique est peu soluble dans l'eau et se dissout facilement à chaud dans les solutions de mannite, de sorbite, de dulcite.

10 g. 8 de MoO_3 , $2\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous à 80° dans 500 cm³ d'une solution contenant 5 g. 5 de $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ (soit deux molécules d'acide molybdique pour une molécule de mannite). Les solutions suffisamment concentrées sont incolores au début de la préparation, puis elles se colorent rapidement en bleu et ne laissent par évaporation que des sirops incristallisables fortement colorés, solubles dans l'eau et dans l'alcool absolu.

§ 2. *Acide ammonio-mannito-dimolybdique.*

Lorsque l'on suit par la méthode des variations de conductibilité la neutralisation par l'ammoniaque des solutions contenant l'anhydride molybdique et la mannite dans le rapport $\frac{2\text{MoO}_3}{\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6}$ correspondant à l'acide mannito-dimolybdique, la courbe correspondant au titrage conductimétrique du mélange en fonction de la quantité d'ammoniaque ajoutée présente un point anguleux extrêmement net correspondant à une molécule d'ammoniaque pour une molécule de mannite et deux molécules de MoO_3 .

Les solutions suffisamment concentrées laissent déposer des cristaux en fines aiguilles auxquels l'analyse attribue la formule globale $2\text{MoO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ analogue au sel de G. Tanret $[(13\text{MoO}_3 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6) - 6\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Préparation. — Pour obtenir ce sel, le produit commercial désigné du nom d'acide molybdique R. P. à 85 o/o de MoO_3 m'a servi de matière première. Comme je l'ai montré dans le chapitre III-2 sur l'acide molybdique, cet acide en solution se présente comme le dimolybdate acide d'ammonium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}\text{NH}_4$ en mélange avec MoO_3 en proportions variables. 50 g. d'acide molybdique et 30 g. de mannite dans 1 litre d'eau permettent une bonne préparation. Il suffit de chauffer ce mélange à 80° C. pour avoir une solution limpide avec un petit dépôt de MoO_3 non dissous. Les solutions chaudes filtrées sur un filtre Iéna n° 4 laissent déposer par refroidissement un précipité abondant qui cristallise en très fines aiguilles d'aspect soyeux et biréfringentes au microscope polarisant.

Dans cette préparation il faut éviter l'excès d'acide molybdique, car il donne naissance au bleu de molybdène colloïdal qui gêne les opérations ultérieures.

Un petit excès de mannite favorise la dissolution complète de l'acide molybdique dans la solution de mannite. Il ne faut pas non plus employer du papier-filtre qui réduit l'acide molybdique très facilement et surtout à chaud, en lui communiquant une coloration bleue. La mannite étant beaucoup plus soluble dans l'eau froide que le composé isolé est éliminée par lavage dans l'eau. Le produit peut donc être purifié par recristallisation dans l'eau.

Propriétés de l'acide ammonio-mannito-dimolybdique.

— Les cristaux isolés ne bleuissent pas à la lumière solaire ni au contact du papier-filtre. Ils sont solubles dans l'eau jusqu'à 4 o/o à 18° C. et la solubilité croît avec la température ; ils sont insolubles dans l'alcool absolu, le nitrobenzène, le cyclohexane et l'acide acétique.

Leurs solutions aqueuses (0,01 mol.-g./litre) sont acides et elles ont un pH de 2,8 ; elles sont douées de pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = 51025.$$

L'hydrogène acide peut être remplacé par un métal monovalent. La neutralisation par l'ammoniaque conduira au sel neutre d'ammonium. Les alcalis et les acides minéraux concentrés le décomposent en ses constituants.

Il perd une molécule d'eau dès 120° C. et devient gris. En élevant la température jusqu'à 180° C. le poids de matière ne change plus. Le composé déshydraté ainsi est plus aisément soluble dans l'eau froide que son hydrate.

Les cristaux bien lavés d'abord à l'eau distillée puis à l'alcool absolu, séchés à l'air sur une plaque poreuse jusqu'à poids constant sont parfaitement homogènes au microscope polarisant.

L'analyse leur assigne la formule globale :



Analyses. — Subst. : 0,2635; CO₂, 0,136; H₂O, 0,0815. Trouvé o/o : MoO₃, 57,28; C, 14,07; H, 3,43; NH₃, 3,40. Calculé pour 2MoO₃(C₆H₁₄O₆)NH₃H₂O : MoO₃, 57,03; C, 14,25; H, 3,76; NH₃, 3,36.

Substance déshydratée de 120°-180° C. : 0,2920. Trouvé o/o : MoO₃, 59,36; C, 14,71; H, 3,28; NH₃, 3,30. Calculé pour 2MoO₃C₆H₁₄O₆NH₃ : MoO₃, 59,1; C, 14,79; H, 3,49; NH₃, 3,4.

Le rapport de l'anhydride molybdique à la mannite $\frac{2\text{MoO}_3}{\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6}$ est bien celui qui résulte des mesures physico-chimiques de A. Honnelaitre (5). Cependant G. Tanret (6), d'après l'analyse de son sel isolé, lui attribue la formule :



qui devrait admettre le rapport analytique $\frac{13\text{MoO}_3}{7\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6}$ et qui diffère relativement peu de celle d'une molécule d'ammoniaque pour une molécule de mannite.

Analyse de G. Tanret sur le composé séché sur SO₄H₂ :

Trouvé o/o : MoO₃, 58,22; C, 15,26; H, 3,66; NH₃, 3,57; H₂O, 2,10. Calculé o/o : MoO₃, 58,30; C, 15,69; H, 2,86; NH₃, 3,70; H₂O, 1,68.

Substance anhydre. — Trouvé o/o : MoO₃, 59,36; C, 15,73; H, 3,48; NH₃, 3,65. Calculé o/o : MoO₃, 59,29; C, 15,96; H, 3,39; NH₃, 3,77.

Ce savant indique « que son sel est acide au tournesol et à la phthaléine. L'eau ne l'altère pas, mais les alcalis le décomposent en molybdate neutre et mannite. De même les acides le dédoublent en polymolybdate et mannite. Ces décompositions entraînent l'effondrement du pouvoir rotatoire ».

En outre le sel préparé par la méthode de G. Tanret présente les mêmes caractères chimiques et physiques que celui que j'ai isolé : tous deux cristallisent dans le même système ; leurs spectres de diffraction de rayons X sont identiques ; leurs spectres d'absorption par réflexion dans l'ultra-violet (3 300 Å) sont très voisins de celui du dimolybdate (3 500 Å) indiquant la présence du radical $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{--}$.

Leurs solutions aqueuses présentent les caractères d'un complexe parfait vis-à-vis de certains réactifs et ceux de sels doubles vis-à-vis d'autres réactifs.

C'est ainsi que le radical de l'acide molybdique est dissimulé à ses réactifs les plus sensibles : le ferrocyanure de potassium et le chlorure stanneux.

Le nitrate d'argent ne donne pas instantanément de précipité ; mais après plusieurs heures ou par chauffage un précipité jaune apparaît. Par contre le réactif Nessler en milieu alcalin donne une coloration rouge indiquant ainsi la présence de l'ammoniaque libre en solution. Nous avons vu que les alcalis désagrègent le composé en ses constituants, donc avec le réactif Nessler on doit modifier profondément la constitution du complexe. On sait que dans l'analyse chimique l'introduction brutale d'un réactif provoque souvent une rupture d'équilibre et on ne peut qu'observer l'état final de la transformation d'un composé en solution.

Il faut pour attribuer à un composé une formule de constitution chimique mettre en évidence les ions dissimulés dans le bloc du radical complexe et ceux qui ne le sont pas. L'introduction progressive d'un réactif approprié dans une solution suivie par les variations de conductibilité permet

d'atteindre ce but et sur les courbes conductimétriques on peut déceler les différentes phases intermédiaires par lesquelles la substance est passée au cours de sa transformation.

J'ai été (54) amenée au cours de ces recherches à étudier

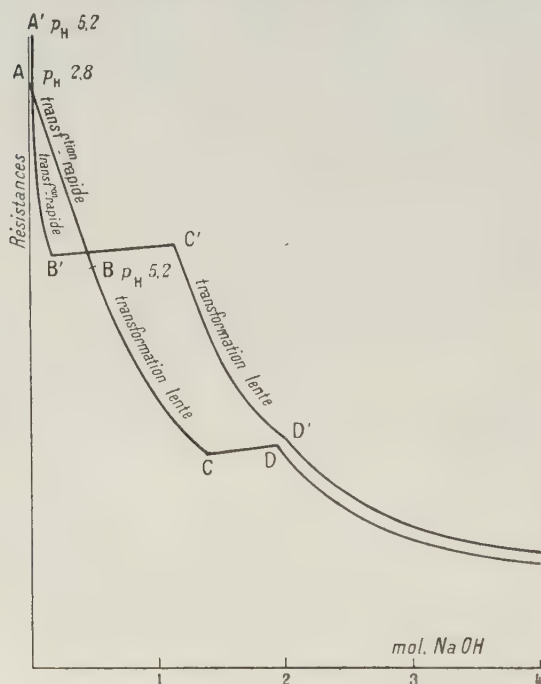


Fig. 6. — Courbes de titrage conductimétrique.

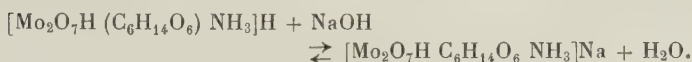
le dosage et le déplacement de l'ammoniaque par la soude dans les molybdates ammoniacaux par le titrage conductimétrique. Pour cette étude j'ai utilisé le montage décrit dans le chapitre III où j'avais insisté sur l'avantage de l'utilisation d'un microampèremètre, monté en série avec l'écouteur téléphonique, servant comme appareil de zéro dans les mesures de conductibilité.

Le microampèremètre en effet permet de déceler avec précision les vitesses de déplacement d'équilibre que subit la substance en solution sous l'influence d'un réactif approprié et de suivre la destruction d'un complexe en fonction du temps.

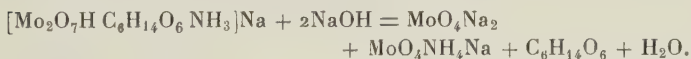
Examinons les courbes de titrage conductimétrique qui ont été obtenues au cours de la neutralisation progressive des solutions de l'acide ammonio-mannito-dimolybdique (0,01 mol. g./litre) par NaOH (solution normale) en fonction du temps, suivie par des mesures de pH aux différentes phases de l'opération.

La figure 6 présente le diagramme de neutralisation.

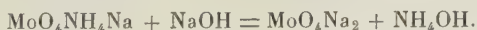
Au cours de l'addition progressive de la première molécule de soude, le point figuratif décrit une droite AB. L'équilibre en chaque point s'établit très rapidement et le phénomène correspond à la neutralisation d'un ion H^+ . Le pH varie de 2,8 à 5,2 d'après la réaction :



Entre B et C l'équilibre est très lent à s'établir : le temps nécessaire pour l'obtenir est de l'ordre de 25 minutes après chaque addition de soude ; nous nous trouvons en présence de la destruction progressive du complexe, instable dans le milieu du pH variant de 5,2 à 7,6 ;



De C à D on observe un palier qui correspond au déplacement de l'ammoniaque par la soude dans le molybdate d'ammonium et sodium $MoO_4(NH_4)Na$ résultant de la destruction du complexe :



Enfin, à partir de D, l'allure de la courbe indique une diminution régulière de la résistance due à l'alcali libre.

On peut déduire de l'analyse de cette courbe que :

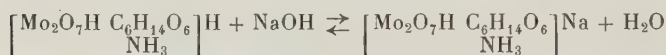
1° un ion H^+ se trouve à l'extérieur du radical complexe ;
 2° l'ammoniaque qui y est dissimulée se fixe pendant sa destruction sur l'acide molybdique libéré ;

3° à la fin de la réaction (C) un excès de soude libère l'ammoniaque combinée à l'acide molybdique (palier CD) ;

4° enfin la soude en excès provoque une diminution brusque de la résistance. Il est donc possible d'attribuer au composé initial la formule suivante :

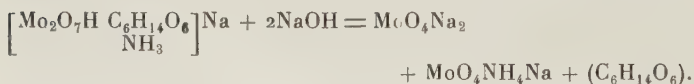


ou acide ammonio-mannito-dimolybdique et les réactions qui se succèdent au cours de la neutralisation seraient au point B :

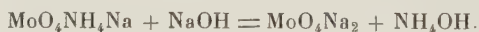


(ce dernier sel est fortement hydrolysé) :

Entre B et C :



Entre C et D palier :



CONCLUSION

Il résulte de cet examen que le composé étudié, auquel l'analyse chimique assigne la composition :



se présente en solution aqueuse comme un vrai complexe parfait et que l'ammoniaque se trouve liée au radical complexe, donc on pourrait lui attribuer la formule :



Dans les solutions de molybdates ammoniacaux le déplacement de l'ammoniaque par la soude se fait instantanément.

§ 3. *Ammonio-mannito-dimolybdate d'ammonium.*

En effectuant la neutralisation de l'acide ammonio-mannito-dimolybdique en solution par l'ammoniaque, j'ai mis en évidence un sel neutre correspondant au point B de la courbe A, B, C (fig. 6).

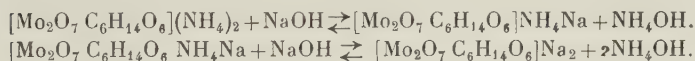
Ce composé est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu, il cristallise en gros cristaux d'aspect vitreux dans le système monoclinique.

L'analyse chimique lui assigne la composition :



La solution aqueuse (0,01 mol.-g./litre) a un pH de 5,2. Soumise à l'action progressive de la soude, elle subit des variations de résistance électrique que représente la courbe A, B, C, D (fig. 6).

L'analyse de cette courbe montre que l'addition de 0 cm³ 01 de NaOH fait décroître rapidement la résistance de la solution et que l'ammoniaque est déplacée dès le début de la neutralisation A, B, C, d'après la réaction :



En effet la solution qui, dès le début des opérations, avait été additionnée de phtaléine du phénol a viré au point B mais ce virage a disparu aussitôt ce qui a lieu durant la neutralisation jusqu'au point D où il reste fixe.

La portion de la courbe CD correspond à la destruction lente du radical mannito-dimolybdique $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{H}]^-$ par la nouvelle addition de la soude, suivie de sa transformation en molybdate normal MoO_4Na_2 et en mannite $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, terme final de la réaction en milieu de $pH > 7,2$. La solution se colore en rose en présence de phtaléine dès

qu'on ajoute un excès de soude et la résistance décroît régulièrement.

Il est clair qu'il est possible de déduire de ce diagramme très net la quantité d'acide molybdique total contenue dans la solution (elle est fixée par l'abscisse AD), la quantité d'ammoniaque (elle est fixée par l'abscisse AC) et la constitution chimique de ce composé, d'où il résulte que l'ammoniaque ne se trouve pas liée au radical complexe, comme dans l'acide ammonio mannito-dimolybdique.

§ 4. *Mannito-dimolybdate d'ammonium et potassium.*

La neutralisation de l'acide ammonio-mannito-dimolybdique $\left[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H} \underset{\text{NH}_3}{\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6} \right] \text{H}$ par la soude ou la potasse conduit à un sel mixte de potassium et d'ammonium.

Sur la courbe ABCD (fig. 6) les solutions contiennent précisément ce composé au point B : mannito-dimolybdate de potassium et d'ammonium.

Les solutions concentrées renfermant une molécule de dimolybdate acide d'ammonium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{NH}_3\text{H}$ et une molécule de KOH précipitent par l'alcool un sel cristallin en milieu de $\text{pH} = 5,3$.

L'analyse chimique lui assigne la composition :



Analyse. — Trouvé o/o : MoO_3 , 53,1 ; C, 13,32 ; H, 3,16 ; NH_3 , 3,12 ; KOH, 10,4. Calculé o/o : MoO_3 , 53,03 ; C, 13,26 ; H, 3,31 ; NH_3 , 3,13 ; KOH, 10,31.

Les cristaux lavés à l'alcool et séchés sur une plaque poreuse à l'air sont parfaitement homogènes au microscope polarisant. Leurs solutions aqueuses (0,01 mol.-g./litre) ont un pH de 5,3 ; on les a étudiées par la méthode conductimétrique en faisant agir une solution de soude normale.

La courbe de titrage conductimétrique représentant ces

résultats, montre que l'ammoniaque est déplacée dès le début de l'opération par la soude comme dans le cas de l'ammonio-mannito-dimolybdate d'ammonium ; puis la destruction lente du radical de l'acide mannito-dimolybdique se produit. L'allure de la courbe est exactement pareille à celle de la courbe précédente ABCB (fig. 6). Le palier correspondant au déplacement de l'ammoniaque est égal à la moitié du palier AC. D'après l'analyse conductimétrique nous pourrions lui attribuer la formule $(\text{Mo}_2\text{O}_7 \text{ C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6)\text{KNH}_4$.

§ 5. *Mannito-dimolybdate acide de potassium.*

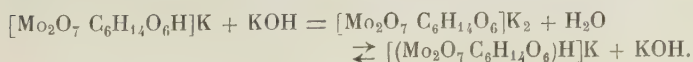
La neutralisation de l'acide mannito-dimolybdique $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6]\text{H}$ par la potasse conduit à la formation du sel acide de l'acide mannito-dimolybdique $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{H}]\text{K}$ qui correspond au point anguleux de la courbe de titrage conductimétrique de l'acide mannito-dimolybdique par la potasse, la soude, ou l'ammoniaque.

La préparation est absolument analogue à celle décrite dans le § 2 pour le complexe d'ammonium. Les solutions concentrées laissent déposer par addition d'alcool absolu des cristaux biréfringents auxquels l'analyse chimique assigne la composition :



ils sont très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool absolu. Leurs solutions aqueuses (0,01 mol.-g./litre) accusent un $p\text{H}$ 3,0.

L'analyse conductimétrique montre que c'est un complexe acide qui peut être neutralisé exactement par une molécule d'alcali (la soude, la potasse, l'ammoniaque) qui conduira au complexe neutre analogue au sel neutre de mannito-dimolybdate mixte d'ammonium et de potassium décrit dans le § 4 d'après la réaction :



Au delà d'une molécule, l'excès d'alcali décompose ce complexe en mannite et molybdate normal.

La formation des complexes sodiques acides ou neutres explique les variations du pH de molybdate acide par addition de la mannite observées par P. Thomas et Mlle Kalman ; nous expliquerons cette question en détail plus loin.

2° Nouveaux complexes

que forme l'acide molybdique en solution aqueuse
avec les composés organiques azotés.

J'ai démontré dans le chapitre précédent que l'acide molybdique forme en solution aqueuse des composés d'addition avec la mannite, la dulcite, la sorbite ($C_6H_{14}O_6$) et que son sel d'ammonium est un complexe parfait. On peut se demander d'une part si des complexes analogues peuvent se produire avec des composés organiques possédant d'autres fonctions et d'autre part si la dissimulation des constituants n'est pas liée à l'existence des groupes hydroxyles.

J'ai (55) pu en effet isoler des composés d'addition bien cristallisés par l'action de l'acide molybdique sur le glycolle, l'eurotrophine, l'antipyrine, l'imidazol et son dérivé le (*d*) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazol (¹) en solution aqueuse.

Tous ces composés ont, à l'eau de cristallisation près, la même composition moléculaire : ils contiennent $2MoO_3$ pour une molécule du corps organique. D'ailleurs les courbes des variations de la conductibilité électrique de solutions d'acide molybdique, auxquelles on ajoute des quantités croissantes de ces différentes substances, présentent, dans tous les cas, un point anguleux pour les proportions indiquées.

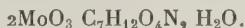
(¹) Ce composé présente un intérêt particulier comme ayant plusieurs fonctions hydroxyles et une fonction aldéhydique substituée par l'imidazol. Je remercie sincèrement J. Parrod qui l'a mis à ma disposition.

§ 1. *L'acide (d) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazolodimolybdique.*

Lorsqu'on suit les variations de conductibilité des solutions d'acide molybdique (0,025 mol.-g. de $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /litre) auxquelles on ajoute progressivement des solutions de (d) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazol $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ (0,05 mol.-g. de $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$) (56), on obtient un diagramme présentant un point anguleux pour la composition :



En effet l'acide molybdique se dissout dans les solutions de (d) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazol précisément dans ce rapport, lentement à 18° C. et plus rapidement à 60° C. pour abandonner par refroidissement un précipité cristallin de formule globale :



Analyse : elle a été faite sur un échantillon (homogène au microscope polarisant) lavé à l'alcool et séché à l'air sur une plaque poreuse.

Trouvé o/o : MoO_3 , 58,19 ; C, 16,9 ; H, 2,95 ; N, 5,60 ; H_2O , 4,3.
Calculé o/o : MoO_3 , 58,3 ; C, 17,0 ; H, 2,83 ; N, 5,66 ; H_2O , 3,50.

La substance séchée à l'étuve à 120° perd une molécule d'eau de constitution, comme dans le cas de l'acide ammonio-mannito-dimolybdique.

Analyse. — Trouvé o/o : MoO_3 , 60,8 ; C, 17,95 ; H, 2,42 ; N, 6,12.
Calculé sur la substance déshydratée à 120° : MoO_3 , 60,5 ; C, 17,6 ; H, 2,50 ; N, 5,9.

Propriétés. — Le composé isolé cristallise en prismes monocliniques, solubles dans l'eau à raison de 0,02 mol.-g./litre à 18° C, la solubilité croît avec la température. Il est insoluble dans l'alcool absolu. Il peut être recristallisé à partir de ses solutions aqueuses sans subir de modification.

Les solutions contenant 0,01 mol.-g./litre ont un *pH*

de 2,8 et sont douées du pouvoir rotatoire lévogyre (α) $587 = 18^{\circ}3$.

Les alcalis et l'excès de (*d*) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazol le décomposent en ses constituants.

Le spectre d'absorption ultra-violet par réflexion présente une bande continue dont la limite d'absorption est aux environs de $3500 \text{ \AA}$ ce qui indique bien la présence du radical $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{--}$; le (*d*) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazol est transparent à l'ultra-violet de 4000 à $2500 \text{ \AA}$.

Les diagrammes de diffraction aux rayons X des composés hydratés et déshydratés sont superposables.

Action de NaOH dilué. — Pour établir la constitution chimique du composé isolé il est nécessaire de mettre en évidence ses ions.

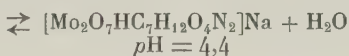
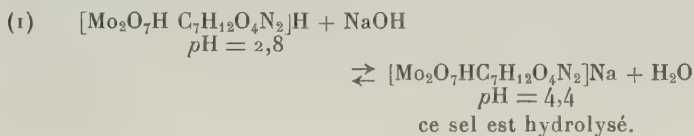
Examinons la courbe de variations de conductibilité résultant d'une neutralisation des solutions de (*d*) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazolo-dimolybdique (0,005 mol.-g./litre) par la soude normale et suivie par les mesures de *pH* aux diverses phases de l'opération. L'allure de cette courbe IV fig. 8 indique que pendant l'addition progressive de la première molécule de soude, l'équilibre s'établit en chaque point (0 cm^3 1 de NaOH) rapidement, et cette partie de la courbe correspond à la neutralisation d'un ion $(\text{H})^+$ d'un acide fort. Au cours de cette neutralisation (AB) le *pH* initial de la solution varie de 2,8 à 4,5 au point anguleux.

Au delà, une nouvelle addition de soude provoque une destruction lente du complexe, la transformation de l'acide molybdique en molybdate et la libération du (*d*) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazol. A partir du point anguleux B la résistance décroît d'abord rapidement à cause de la présence de la soude ajoutée, puis, peu à peu, au fur et à mesure que le complexe se décompose, la valeur de la résistance change pour rester enfin stable. Cette destruction peut être décelée par le déplacement de l'aiguille du micro-ampèremètre en fonction du temps.

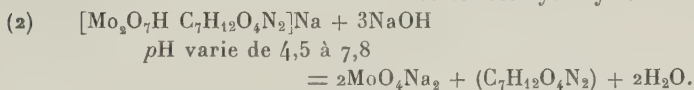
Il résulte de là que le complexe étudié est un acide et qu'il est analogue à l'acide mannito-dimolybdique :



qu'il est neutralisé exactement par une molécule d'alcali fixe ou une molécule d'ammoniaque; que l'excès d'alcali le désagrège en ses constituants. Les réactions qui se succèdent au cours de cette neutralisation seraient :



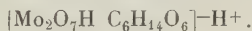
ce sel est hydrolysé.



Donc nous pourrions lui attribuer la formule chimique :

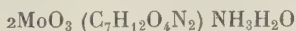


analogue à celle de l'acide mannito-dimolybdique :



§ 2. *L'ammonio* (d) *arabo-tétrahydroxybutyl 4* (ou 5)
imidazolo-dimolybdique $\left[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2) \right]$.
 NH_3

Si l'on traite l'acide (d) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazolo-dimolybdique ($\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{H}$) par l'ammoniaque, on obtient un composé cristallin de formule :



correspondant au point anguleux sur la courbe de neutralisation de l'acide (*d*) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazolo-dimolybdique par l'ammoniaque. Cette substance cristallise en prismes monocliniques biréfringents. Elle est un peu plus soluble dans l'eau à 18° C. (5 o/o environ) que son acide complexe.

Ses solutions aqueuses ne bleuissent pas à la lumière

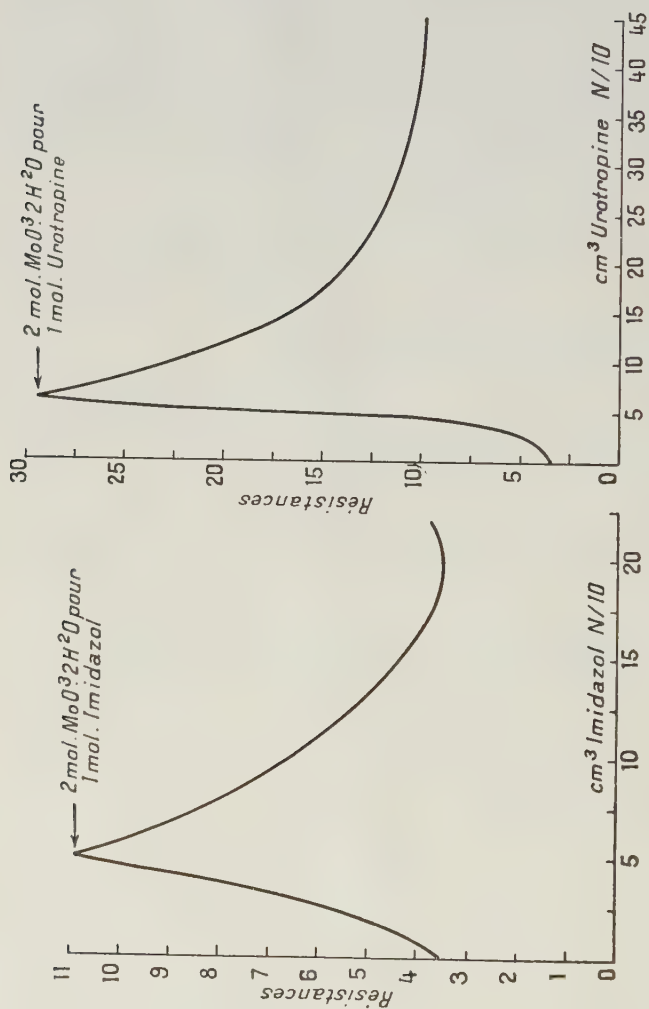


Fig. 7.

Neutralisation de l'acide molybdique
par l'imidazol.

Neutralisation de l'acide molybdique
par l'urotropine.

solaire, ont un pH de 4,4, possèdent un pouvoir rotatoire et se comportent comme non-électrolytes.

Action de NaOH. — Soumis à l'action de la soude normale, le composé isolé se comporte en solution comme un complexe parfait. Ainsi l'addition de la soude provoque sa destruction dès le début de l'opération (l'équilibre en solution ne s'établit qu'au bout de 25 minutes après chaque addition de 0 cm³ ou de NaOH) et l'ammoniaque ne se déplace qu'après la destruction complète du complexe comme dans le cas de l'acide ammonio-mannito-dimolybdique.



D'autre part son diagramme de diffraction de rayons X est différent de celui de l'acide (*d*) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazolo-dimolybdique ($\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HC}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{H}$) ; donc, la disposition des fonctions chimiques dans ce complexe n'est pas la même à cause de la présence de l'ammoniaque dans le radical complexe.

Ainsi nous pourrions lui attribuer la formule de constitution chimique :



L'action de NaOH sur le (*d*) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazol $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ suivie par les variations conductimétriques (courbe II, fig. 8) effectuées exactement dans les mêmes conditions de concentration et de température montre que la soude n'exerce aucune action sur ce composé et qu'il se comporte en solution comme un non-électrolyte.

§ 3. Dimolybdate d'imidazol $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)$.

Si l'on établit la courbe III fig. 8 des variations de conductibilité d'une solution d'acide molybdique (0,025 mol.-g. de MoO_3 /litre) en fonction de la quantité d'imidazol (0,1 mol.-

g./litre), on y distingue un point anguleux très net correspondant à 2 molécules de MoO_3 pour 1 molécule d'imidazol $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$.

Les solutions ayant cette composition laissent déposer des cristaux biréfringents du système rhomboédrique (0,02 mol.-g./litre à 18° C.); leur solubilité est croissante avec la température et leur *pH* de 3,4.

L'excès d'imidazol décompose les cristaux formés. L'analyse chimique leur assigne la composition centésimale :



Analyse. — Trouvé o/o : MoO_3 , 76,99 ; C, 9,86 ; H, 1,7 ; N, 7,73.
Calculé o/o : MoO_3 , 77,0 ; C, 9,62 ; H, 1,6 ; N, 7,51.

Action de NaOH sur l'imidazol. — J'ai étudié (57) en même temps l'action de la soude normale sur les solutions d'imidazol par la méthode conductimétrique courbe I fig. 8 et il résulte de là que l'imidazol possède un ion hydrogène qui peut être neutralisé par une molécule de soude. L'addition d'une nouvelle quantité de soude provoque probablement un changement intramoléculaire. En effet l'équilibre ne s'établit qu'au bout de quelques minutes, sans toutefois changer la valeur de la conductibilité, et l'excès de soude n'agit plus ensuite sur l'imidazol sodé.

§ 4. *Dimolybdate d'antipyrine (phényldiméthylpyrazolone)* $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2).$

Lorsque l'on verse l'acide molybdique dans les solutions d'antipyrine, il se forme un précipité volumineux coloré en jaune citron, très peu soluble dans l'eau et constitué par de fines aiguilles microscopiques. D'après l'analyse chimique sa formule serait :



Analyse. — Trouvé o/o : MoO_3 , 58,67 ; C, 26,25 ; H, 2,53 ; N, 5,46.
Calculé o/o : MoO_3 , 58,25 ; C, 26,7 ; H, 2,85 ; N, 5,66.

§ 5. *Dimolybdate de glycolle* $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N})$.

Il cristallise en fines aiguilles très peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, les solutions à 0,01 mol.-g./litre présentent les caractères d'un acide ayant un $\text{pH} = 2,8$.

L'analyse lui assigne la formule globale :

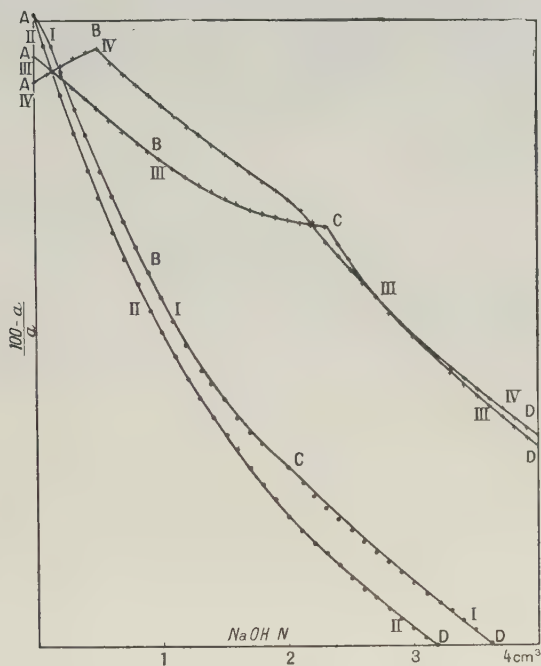


Fig. 8.

- I. Action de la soude sur l'imidazol.
- II. Action de la soude sur le (d) arabo-tétrahydroxybutyl 4 ou (5) imidazol.
- III. Action de la soude sur le dimolybdate d'imidazol.
- IV. Action de la soude sur le dimolybdate de (d) arabo-tétrahydroxybutyl 4 ou (5) imidazol.

§ 6. *Dimolybdate d'urotropine (hexaméthylène tétramine)*

Il se présente en cristaux rhomboédriques peu solubles dans l'eau froide et se décompose lorsque l'on chauffe ses

solutions en dégageant l'ammoniac et l'aldéhyde formique. L'analyse lui attribue la formule :



Les spectres d'absorption par réflexion dans l'ultra-violet de toutes ces combinaisons y révèlent la présence du radical $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^-$ — sauf pour l'antipyrine dont l'absorption élevée masque la bande caractéristique. Grâce à la faible solubilité de ces composés on pourrait les utiliser pour le dosage des corps organiques tels que l'imidazol, l'antipyrine, le glycolle et l'urotropine.

Pour rechercher le degré de complexité des différents composés isolés je (56) les ai soumis à l'action de la soude, suivie par les variations de conductibilité en fonction du temps (fig. 8).

L'étude comparative des courbes ainsi obtenues montre que les composés de l'acide molybdique avec l'urotropine, glycolle, antipyrine et imidazol se comportent en solutions comme des « complexes imparfaits » et sont détruits en milieu faiblement alcalin en leurs constituants.

CHAPITRE V

VARIATIONS DU pH DANS LES SOLUTIONS MOLYBDIQUES PROVOQUÉES PAR L'ADDITION DE POLYALCOOLS OU DE SUCRES

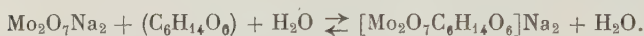
P. Thomas et Mlle Kalman (1) ont signalé que l'addition de certains sucres et polyalcools à la solution acide ($pH = 5,5$) d'un molybdate alcalin déplace le pH vers l'acidité ($pH = 5,1$), et qu'en milieu de $pH = 5,8$ il y a augmentation de la réaction alcaline ($pH = 7,2$). Cependant, avec une solution de molybdate de $pH = 5,65$, la mannite et les sucres n'exercent aucune action sur la variation du pH du milieu.

Les auteurs ont effectué ces expériences sur des solutions de molybdates de sodium MoO_4Na_2 (0,166 mol./litre), pH variant de 3,2 à 9,5 par addition de HCl ou $NaOH$. Les sucres et polyalcools étaient dissous dans les solutions à la concentration 0,166 mol. par litre, et le pH résultant était déterminé en mesurant la concentration en ions $(H)^+$ des mélanges étudiés au moyen des comparateurs de Walpole et de l'ionocolorimètre de G. Abt. Ils ont examiné de cette manière la mannite, le fructose, le xylose et le galactose. Les phénomènes sont particulièrement accentués dans le cas de la mannite.

Pour interpréter les faits observés par P. Thomas et Mlle Kalman il faut tenir compte de la composition des molybdates en solution en fonction du pH . J'ai démontré dans les chapitres précédents qu'il existe une série de molybdates dont la stabilité en solution dépend étroitement

du pH du milieu. Il est certain que les auteurs étant donné le mode de préparation des solutions de molybdate avaient affaire tantôt à du molybdate normal MoO_4Na_2 ($\text{pH} > 7,2$), tantôt à du dimolybdate neutre $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ ($\text{pH} = 5,65$), tantôt à du dimolybdate acide de sodium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{NaH}$ ($\text{pH} = 3,8$) et tantôt aux mélanges de ces sels à un pH intermédiaire.

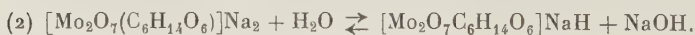
1° *Cas où $\text{pH} = 5,65$ $\Delta \text{pH} = 0$.* — Il résulte de mes recherches (57) que le point d'inflexion observé pour $\text{pH} = 5,65$ sur la courbe de P. Thomas correspond précisément aux solutions de dimolybdate de sodium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ et que l'addition de la mannite dans cette solution provoque la formation du sel mannito-dimolybdate de sodium $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6]\text{Na}_2$ que j'ai isolé à l'état cristallin d'après la réaction :



En effet on peut admettre que le dimolybdate de sodium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ en solution (qui est stable dans le domaine du pH très petit, $\text{pH} = 5,65-5,7$) s'hydrolyse d'après la réaction (1) :



Lorsqu'on y ajoute la mannite il se forme d'abord un sel acide de l'acide mannito-dimolybdique $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6]\text{NaH}$ qui sera en équilibre dans la solution avec le mannito-dimolybdate de sodium $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6]\text{Na}_2$ d'après la réaction (2) :



Les réactions 1 et 2 n'apportent aucun changement dans la solution au point de vue des variations du pH, d'où l'existence du point d'inflexion sur la courbe de P. Thomas.

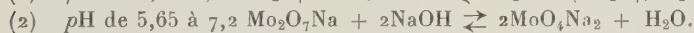
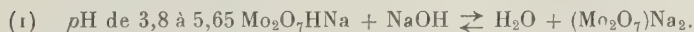
2° *Cas où le $\text{pH} < 5,65$; $\Delta \text{pH} < 0$.* — L'addition de la mannite dans les solutions de molybdate de sodium de $\text{pH} = 5,5$ provoque la variation du pH vers l'acidité. Cela doit être attribué au fait que la solution primitive contient un mélange de dimolybdate de sodium neutre $(\text{Mo}_2\text{O}_7)\text{Na}_2$ et de dimolybdate acide $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H})\text{Na}$. Ce dernier forme un

sel acide avec la mannite $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{H}]\text{Na}$ dont les solutions aqueuses sont plus acides que celles de $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H})\text{Na}$, d'où le déplacement du $p\text{H}$ initial de 5,5 à 5,1. Avec le dimolybdate de sodium comme dans le cas précédent il n'y a pas de changement de $p\text{H}$.

Lorsqu'on neutralise l'acide mannito-dimolybdique $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HC}_6\text{H}_{14}\text{O}_6)\text{H}$ par la soude on remarque sur la courbe conductimétrique le point anguleux correspondant à la composition de $[\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6)\text{H}]\text{Na}$. J'ai isolé ce composé de la solution concentrée; les analyses lui assignent la formule $[\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6)\text{H}]\text{Na}$. Les solutions aqueuses accusent un $p\text{H}$ de 3,2 tandis que le dimolybdate de sodium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HNa}$ a un $p\text{H}=3,8$, d'où la variation du $p\text{H}$ vers l'acidité.

3° *Cas où $p\text{H} > 5,65$; $\Delta p\text{H} > 0$.* — Les solutions de molybdate de $p\text{H}=5,8$ renferment un mélange de dimolybdate de sodium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ et de molybdate de sodium MoO_4Na_2 .

Les courbes de titrage par les méthodes conductimétrique et potentiométrique, de l'acide molybdique par la soude, montrent que les solutions de $p\text{H}=5,8$ à 7,2 ne présentent pas une courbe rectiligne, mais curviligne; suivant cette partie de la courbe les deux réactions suivantes se superposent probablement (1) :

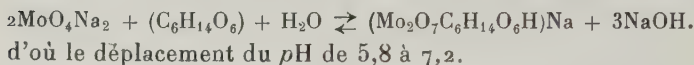


L'addition de la mannite dans les solutions de molybdate de $p\text{H}=5,8$ provoque la formation du complexe avec le dimolybdate de sodium, donc pas de changement de $p\text{H}$ comme dans le cas de $p\text{H}=5,65$.

L'accroissement de $p\text{H}$ observé résulte de l'hydrolyse de MoO_4Na_2 favorisée par la mannite et par la formation du

(1) Au microscope polarisant on distingue nettement deux aspects des cristaux : MoO_4Na_2 qui cristallise dans le système cubique et le dimolybdate $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ dans le système monoclinique bien réfringent.

sel de sodium de l'acide mannito-dimolybdique, avec élimination de 3 molécules de soude d'après la réaction suivante :

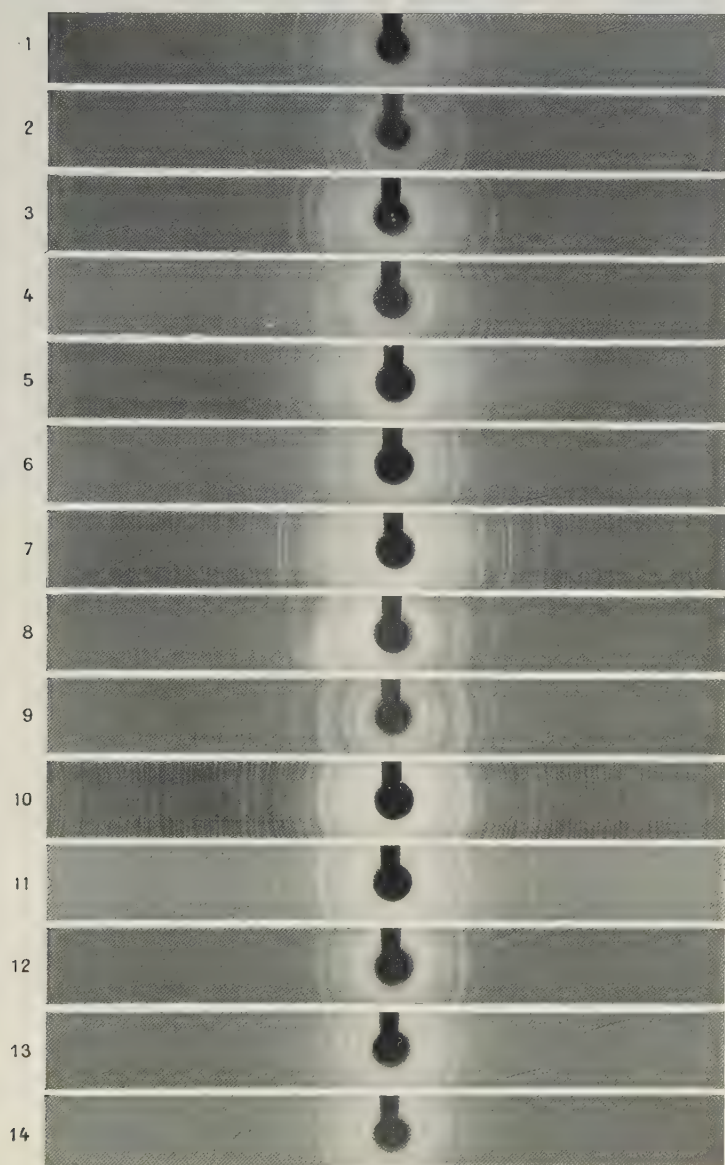


Ainsi se trouvent interprétés, en ce qui concerne la mannite, les faits observés par P. Thomas et Mlle Kalman ; il suffit de généraliser ce qui précède pour se rendre compte du comportement des autres sucres.

Explication de la planche I.

SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X (DEBYE-SCHERRER) Rayonnement $\text{K}\alpha$ de Cu.

1. Anhydride molybdique sublimé MoO_3 .
2. Acide molybdique jaune $\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$.
3. Acide molybdique MoO_4H_2 modification β de A. Rosenheim (superposition du spectre de MoO_3 et du spectre $\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$).
4. Acide molybdique MoO_4H_2 modification α de A. Rosenheim.
5. Acide molybdique MoO_4H_2 du commerce R. P. (présente un spectre de dimolybdate acide d'ammonium $(\text{Mo}_2\text{O}_7\text{NH}_4)\text{H}$ et MoO_3).
6. Acide molybdique MoO_4H_2 de A. Vivier
7. Octomolybdate d'ammonium $8\text{MoO}_3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ } identiques.
8. Acide pyromolybdique $\text{Mo}_3\text{O}_7\text{H}_2$ de V. Auger } identiques.
9. Acide dimolybdique $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$ }
10. Dimolybdate de sodium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$, préparé par voie sèche.
11. Dimolybdate de sodium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ desséché à la 1^{e} de 400° } identiques.
12. Dimolybdate de sodium $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ desséché à la 1^{e} de 130° }
13. Sel de G. Tanret $[13\text{MoO}_3, 7\text{NH}_3(7\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O})] + 3\text{H}_2\text{O}$.
14. Acide ammonio-mannito-dimolybdique $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HC}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{NH}_3]\text{H}$ } identiques.



CONCLUSION

Le but initial de ce travail est l'explication du phénomène observé par P. Thomas et Mlle Kalman relatif aux variations de pH des solutions molybdiques par addition de sucres ou de polyalcools : ils ont observé une augmentation d'acidité pour les solutions acides et une augmentation de basicité pour les solutions alcalines. Les auteurs estiment que ce groupe de phénomènes ne trouve pas son explication dans l'hypothèse facile de la formation d'ester molybdique.

Toutefois G. Tanret a pu isoler, à l'état cristallisé, le composé possédant le pouvoir rotatoire maximum que les solutions de paramolybdate d'ammonium et de mannite sont susceptibles de présenter. D'après l'analyse, ce savant lui assigne la formule :



Mais, d'après l'étude physico-chimique de A. Honnelaitre, la composition du sel de G. Tanret serait très voisine de $2\text{MoO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 \cdot \text{NH}_3$.

En définitive, les mesures physico-chimiques de A. Honnelaitre et les résultats analytiques de G. Tanret ne coïncident pas. D'autre part les recherches de P. Thomas et de Mlle Kalman rehaussent l'intérêt du problème plus général dont successivement D. Gernez, G. Tanret, A. Honnelaitre et les autres auteurs ont abordé l'étude.

Ainsi, nous nous sommes trouvée en présence de travaux entrepris à des époques très différentes et qui ne permettent pas de résoudre de façon satisfaisante le problème posé.

De nouvelles recherches étaient nécessaires qui ne pouvaient aboutir que si l'on parvenait à isoler quelques com-

posés complexes différents de celui de G. Tanret. Celles que nous avons exposées dans ce travail démontrent que la constitution du complexe mannito-dimolybdique dérive directement de celle de l'acide molybdique polymérisé et que celui-ci, tout au moins en solution diluée, ne peut être que l'acide dimolybdique $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$. Or la littérature ne mentionnait rien de semblable. Sur la constitution de l'acide molybdique dissous, bien des hypothèses ont été émises, mais les divers auteurs, qui se sont proposés de résoudre ce problème, sont d'accord pour attribuer à l'acide molybdique un certain degré de polymérisation.

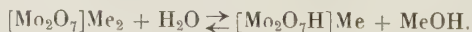
Il était avant tout nécessaire de trouver un moyen pour doser l'acide molybdique avec précision dans les molybdates et polymolybdates alcalins qui se forment avec facilité et qui, à la faveur d'équilibre à l'état dissous, se transforment aisément les uns dans les autres. C'est pourquoi j'ai été obligée d'étudier d'abord la constitution de l'acide molybdique en solution diluée par les méthodes conductimétrique, spectrale et potentiométrique.

Il résulte de cette étude :

1° Qu'en solution diluée l'acide molybdique, quel que soit l'hydrate pris comme point de départ, se trouve sous forme d'acide dimolybdique $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_2$ présentant les caractères d'un acide divalent, dont la première fonction acide est celle d'un acide fort, c'est-à-dire qu'il est fortement dissocié en solution diluée suivant :



La deuxième fonction acide, après neutralisation de la première par une base $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}]\text{Me}$, est celle d'un acide très faible, car les sels formés $[\text{Mo}_2\text{O}_7]\text{Me}_2$ sont fortement hydrolysés en solution aqueuse d'après la réaction :



2° Que le groupement $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}]^-$ existe en solution ne dépassant pas pH 4,6 (suivant la base employée) et que le

groupement $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{-}$ — se maintient en quantité de plus en plus faible au fur et à mesure de l'addition d'alcali et ne disparaît que lorsque le $p\text{H}$ devient très voisin de $p\text{H} \geq 7,2$ où tout est transformé en molybdate normal MoO_4M_2 .

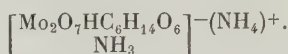
J'ai montré, dans la première partie de ce travail, que le titrage conductimétrique permet, non seulement, comme on le savait déjà, de déterminer le terme final d'une réaction de neutralisation, mais encore fournit un moyen de dosage simultané rapide et très précis de l'acide molybdique et de l'ammoniaque dans les molybdates ammoniacaux.

En outre j'ai trouvé un moyen de déceler les ions complexes en solution, en mesurant la vitesse de déplacement de l'aiguille d'un microampèremètre utilisé comme appareil de zéro, dans les mesures de conductibilité, et de se rendre compte des vitesses relatives des réactions d'équilibre. Cette méthode peut être appliquée d'une façon générale à l'étude des complexes.

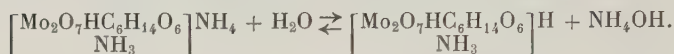
L'action de la soude normale sur les solutions aqueuses d'imidazol, suivie par cette méthode conductimétrique, montre que l'imidazol possède un ion hydrogène qui peut être neutralisé par une molécule de soude; et l'addition d'une nouvelle quantité de soude semblerait provoquer un changement intramoléculaire. En effet l'équilibre ne s'établit qu'au bout de quelques minutes, sans toutefois changer la valeur de la conductibilité, et l'excès de soude n'agit plus ensuite sur l'imidazol sodé.

J'ai préparé quelques composés organo-molybdiques nouveaux et j'ai précisé la constitution du sel de G. Tanret auquel ce savant avait attribué, d'après ses analyses chimiques, la formule d'un ester molybdique de la mannite $[(13\text{MoO}_3 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 7\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6) - 6\text{H}_2\text{O}] + 3\text{H}_2\text{O}$. Il résulte des méthodes physico-chimiques que c'est un complexe parfait; je le considère comme un acide ammonio-mannito-dimolybdique $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HC}_6\text{H}_{14}\text{O}_6]^{-}\text{NH}_3$ donnant par neutralisation

avec l'ammoniaque un composé cristallin :



La solution aqueuse de ce sel s'hydrolyse d'après la réaction :



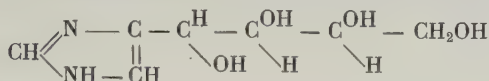
Toutes les observations physico-chimiques de D. Gernez, G. Tanret, A. Honnelaitre, P. Thomas et M. Kalman, ainsi que les miennes, s'interprètent maintenant sans difficulté par l'adoption de l'acide dimolybdique $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}]^-\text{H}$ et par la formation de complexes de cet acide avec la mannite.

Au cours de cette étude j'ai pu isoler des composés d'addition cristallisés résultant de l'action de l'acide molybdique sur le glycolle, l'urotropine, l'antipyrine, l'imidazol et son dérivé le (*d*) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazol en solution aqueuse ils peuvent être utilisés dans l'analyse de corps organiques.

Tous ces composés, à l'eau de cristallisation près, possèdent la même composition moléculaire : ils contiennent 2MoO_3 pour 1 molécule de base organique.

L'étude comparative de l'action de la soude sur ces substances, suivie par les variations de conductibilité et de *pH* en fonction du temps, a montré que la combinaison de l'acide molybdique avec le (*d*) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazol, présente les caractères d'un complexe parfait $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HC}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2]^- \text{H}^+$ analogue à l'acide mannito-dimolybdique $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HC}_6\text{H}_{14}\text{O}_6]^- \text{H}$. Il donne un sel d'ammonium bien cristallisé, stable, de composition $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{HC}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2]^- \text{NH}_4^+$. Les autres composés se comportent comme des complexes imparfaits plus ou moins stables, ne présentant pas le caractère d'acide fort, et ils sont aussitôt détruits par hydrolyse, en présence des alcalis dilués, en leurs constituants.

Il en résulte que, parmi les bases organiques étudiées, une seule : le (*d*) arabo-tétrahydroxybutyl 4 (ou 5) imidazol :



possède la fonction polyalcool et qu'elle seule donne avec l'acide molybdique un complexe parfait



comparable à l'acide mannito-dimolybdique



BIBLIOGRAPHIE

1. THOMAS (P.) et Mlle KALMAN. — *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 330.
2. GERNEZ (D.). — *C. R. Acad. Sc.*, **112** (1891), 1360.
3. WEINLAND et GAISSER. — *Z. anorg. Chem.*, **108** (1919), 231.
WEINLAND et ZIMMERMANN. — *Z. anorg. Chem.*, **108** (1919), 248.
- PÉCHARD. — *C. R. Ac. Sc.*, **108** (1889), 1052.
- ROSENHEIM et BERTHEIM. — *Z. anorg. Chem.*, **34** (1903), 1052.
- HENDERSON. — *Chem. Soc.*, **69** (1896), 1455.
- GROSSMANN et KRAMER. — *Z. anorg. Chem.*, **41** (1904), 43.
- RIMBACH et LAY. — *Z. physik. Chem.*, **100** (1922), 393.
- QUINET (P.). — *Thèse Doctorat*. Lille (1911).
4. DARMOIS (E.). — *Journal Physique* [6], **4** (1923), 49.
5. HONNELAITRE (A.). — *Ann. Chim.* [10], **3** (1925), 5.
6. TANRET (G.). — *Bull. Soc. Chim.*, **29** (1921), 670.
7. TRAVERS (A.) et MALAPRADE (L.). — *Bull. Soc. Chim.* [4], **39** (1926), 1543.
8. MILLING. — Gmelin-Kraut, 8^e éd., *Molybdène*, 164.
9. ROSENHEIM (A.) et BERTHEIM (A.). — *Z. anorg. Chem.*, **34** (1903), 434.
10. SABANAIEFF (A.). — *J. Russ. Ges. Chem.*, **21** (1889), 519.
11. GRAHAM (T.). — *J. Chem. Soc.*, **17** (1864), 128.

12. TRAVERS (A.) et MALAPRADE (L.). — *Bull. Soc. Chim.* [4], **39** (1926), 1408.
13. WOHLER (L.) et ENGELS (W.). — *Kolloid. Zeit.*, **1** (1909-1910), 454.
14. MAZZUCHELLI (A.), ZANGRILLI (G.). — *Gaz. Chim. ital.*, **40** (1910), 66.
BHAGWAT (W. L.) et DHAR (N. R.). — *J. Indian Chem. Soc.*, **6** (1929), 814.
BHATIA (L. S.), GHOSH (S.) et DHAR (N. R.). — *Z. anorg. Chem.*, **184** (1929), 135.
AHOBALACHARYA (C.) et DHAR (N. R.). — *J. Indian Chem. Soc.*, **8** (1932), 447.
15. AUGER (V.). — *C. R. Ac. Sc.*, **206** (1938), 913.
16. SOUBAREW-CHATELAIN (Z.). — *C. R. Ac. Sc.*, **205** (1937), 222.
17. SOUBAREW-CHATELAIN (Z.) et BERTON (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **206** (1938), 669.
18. SOUBAREW-CHATELAIN (Z.). — *C. R. Acad. Sc.*, **208** (1939), 584.
19. ROSENHEIM (A.) et DAVIDSON. — *Z. anorg. Chem.*, **37** (1903), 314.
20. MIOLATI et MARSCATI. — *Gazz. Chim. Ital.*, **31** (1901), 93.
21. AUGER (V.). — *C. R. Ac. Sc.*, **207** (1938), 1213.
22. ULICK (F.). — *Lieb. Ann.*, **144** (1867), 204; **153** (1870), 373.
23. VIVIER (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **106** (1888), 601.
24. AUGER (V.). — *C. R. Ac. Sc.*, **207** (1938), 164.
25. ROSENHEIM (A.). — *Z. anorg. Chem.*, **34** (1903), 428; **50** (1906), 320.
PARMENTIER (F.). — *C. R. Ac. Sc.*, **95** (1882), 839.
26. MYLLIUS. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **36** (1903), 639.
27. POSTERNAK (S.). — *C. R. Ac. Sc.*, **172** (1921), 114.
FORSÉN (L.). — *C. R. Ac. Sc.*, **172** (1921), 215.
JANDER (G.), JAHR (K.) et HENKESCHOVEN (W.). — *Z. anorg. Chem.*, **194** (1930), 383.
28. MALAPRADE (L.). — *Ann. Chim.* [10], **11** (1929), 163.
MOSER et NEUSER. — *Z. anorg. Chem.*, **47** (1923), 582.
29. CHATARD. — *Bull. Soc. Chim.* [2], **16** (1871), 91.
30. TRÄDZWELL. — *Manuel de Chim. anal.*, **2** (1907), 211. Leipzig.
31. PÉCHARD (E.). — *C. R. Ac. Sc.*, **114** (1892), 173.
32. GUICHARD (M.). — *C. R. Ac. Sc.*, **143** (1906), 744; *Bull. Soc. Chim.* [4], **1** (1907), 446.
SEUBERT et POLLARD. — *Z. anorg. Chem.*, **8** (1895), 296.
DENIGÈS. — *C. R. Ac. Sc.*, **184** (1927), 330.
SOMEYA. — *Z. anorg. Chem.*, **138** (1924), 291.

33. GROSSCHUFF. — *Z. anorg. Chem.*, **58** (1908), 217.
 34. HOFFMANN. — *Z. anorg. Chem.*, **177** (1929), 156.
 35. SWANBERG et STRUVI. — *J. prakt. Chem.*, **44** (1848), 278.
 36. ROSENHEIM (A.). — *Z. anorg. Chem.*, **96** (1916), 154.
 37. SOUBAREW-CHATELAIN (Z.). — *C. R. Ac. Sc.*, **208** (1939), 1153.
 38. SOUBAREW-CHATELAIN (Z.). — *C. R. Ac. Sc.*, **207** (1938), 580.
 39. BILLY (M.) et BERTON (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **206** (1938), 163
et 1958.
 40. HOERMANN (F.). — *Z. anorg. Chem.*, **177** (1929), 156.
 41. COPAUX (H.). — *Ann. Chim. Phys.* [25], **8** (1912), 39.
 42. KOHLRAUSCH. — *Ann. Physik.*, **26** (1885), 225.
 43. BERTHELOT (D.). — *C. R. Ac. Sc.*, **112** (1891), pp. 46 et 230.
 44. KUSTHER. — *Z. anorg. Chem.*, **35** (1903), 454.
 45. JOB (P.). — *Thèse Doctorat*. Paris (1921).
 46. DUTOIT. — *J. Chim. phys.*, **8** (1910), 12.
 47. KOLTHOFF. — *Konduktometrische Titrationsen*. Dresde, Leipzig
(1923).
 48. SOUBAREW-CHATELAIN (Z.). — *C. R. Ac. Sc.*, **208** (1939), 88.
 49. DUMANSKY (A.) et BUNTIN (A.). — *Koll. Zeit.*, **38** (1936), 210.
 50. BRITTON (A.) et GERMAN (W.). — *J. Chem. Soc.*, **9** (1930),
2154.
 51. JANDER (G.), JAHR (K.) et HEUKESCHOVEN (W.). — *Z. anorg.
Chem.*, **194** (1930), 384.
 52. BYE (J.). — *Bull. Soc. Chim.* [6], **5** (1939), 759.
 53. Mme HUGUES FREY (Z. SOUBAREW). — *C. R. Ac. Sc.*, **211** (1940),
503.
 54. SOUBAREW-CHATELAIN (Z.). — *C. R. Ac. Sc.*, **208** (1939), 1652.
 55. Mme HUGUES FREY (Z. SOUBAREW). — *C. R. Ac. Sc.*, **209**
(1939), 759.
 56. PARROD (J.). — *Ann. Chim.* [19], **10** (1933), 236.
 57. SOUBAREW-CHATELAIN (Z.). — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935), 1390.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	I
CHAPITRE PREMIER	6
Constitution de l'acide molybdique en solution aqueuse diluée	6
Aperçu historique.	6
Etude expérimentale	10
Emploi de la méthode conductimétrique	10
Emploi de la méthode spectrale	14
Emploi de la méthode potentiométrique.	16
CONCLUSION	22
CHAPITRE II	23
A. — Position du problème	23
1° Description de l'acide molybdique à l'état solide	23
a) monohydrate	23
b) dihydrate jaune	24
c) acide pyromolybdique	25
d) anhydride molybdique	26
2° Méthodes de dosage	28
B. — Expériences	29
1° Expériences sur le dimolybdate neutre de sodium hydraté	29
2° Expériences sur le dimolybdate acide.	31
3° Etude des spectres d'absorption par réflexion et des diagrammes de rayons X.	33
CHAPITRE III.	35
Application de la méthode conductimétrique à l'étude particulière des composés du molybdène	35
1° Généralités	35
2° Dosage simultané de l'acide molybdique et de l'ammoniaque	37
3° Action des acides minéraux	41

	Pages
CHAPITRE IV.	47
Complexes du molybdène et de différents corps organiques	47
1 ^o Avec la mannite	47
2 ^o Avec différents corps azotés	58
CHAPITRE V	67
Variations du pH	67
CONCLUSIONS	71

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Application des mesures de conductivité
des électrolytes.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 Novembre 1940.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

J. CARCOPINO.

